BIBLIOTECA NAZIONALE VITT. EMANUELE ROMA
203
9 D
13

203.09.13

412

Digitized by Google

2.3.0.9.13
172

TRATTATO
DI CHIMICA

DI J. J. BERZELIUS

TRADOTTO A PARIGI

DA M. ESSLINGER

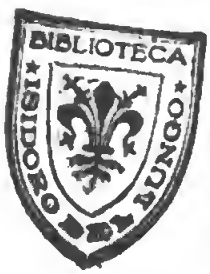
SUI MANOSCRITI INEDITI DELL'AUTORE

E SULL'ULTIMA EDIZIONE TEDESCA;

RECATO IN ITALIANO DA F. DU PRE'

I.ma PARTE — *CHIMICA MINERALE.*

TOMO I. P. II.



VENEZIA

PRESSO GIUSEPPE ANTONELLI TIP. ED.
PREMIATO DELLA MED. D'ORO.

M. DCCCXXXI.

TRATTATO

DI CHIMICA

I. DEGLI OSSACIDI E DEGLI OSSIDI.

Abbiamo veduto, nel precedente volume, che le combinazioni dei metalloidi coll' ossigeno sono elettronegative. Per questo, eccettuatone un piccolo numero, si chiamano *acidi*. I caratteri che determinano a distinguere un corpo ossidato colla denominazione di acido sono, in generale, il sapore acre e la proprietà di arrossare diversi colori azzurri vegetali, quelli per e., del tornasole e della viola, la quale proprietà accompagna sempre il sapore acre. Gli acidi deboli e gli acidi insolubili nell' acqua non hanno sovente questo sapore acre, ma arrossano il tornasole. I più deboli, l' acido silicico tra gli altri, sono ugualmente privi di questa proprietà: tuttavia si chiamano acidi perchè atti a combinarsi cogli ossidi dei metalli elettropositivi, cioè a dire colle basi salificabili, e così produrre alcuni sali, in ciò consiste precisamente il principale carattere degli acidi. Ma, ravvisati sotto questo punto, gli ossidi di tutti i metalloidi possono esser considerati come altrettanti acidi se si eccettuan soltanto l' ossido di fosforo, l' ossido cloroso e l' ossido carbonico, dei quali non si conosce peranco alcuna combinazione colle basi salificabili. Gli ossidi di nitrogeno possono unirsi, in certe circostanze, con alcune basi, ma veramente le combinazioni

che risultano sono sì deboli, che non si diede il nome di acido a questi ossidi, benchè loro competerebbe, al pari dell' acido silicico, per esempio.

Fu detto precedentemente che diversi metalloidi producono alcuni acidi coll' idrogeno, e che questi acidi non contengono, in conseguenza, punto d' ossigeno. Io li descriverò dopo quelli che sono formati dall' ossigeno, distinguendoli sotto il nome di *idracidi*, per distingnerli dagli altri che portano il nome di *ossacidi*.

Gli ossacidi sono divisi in due classi. Quelli che hanno un radicale semplice e qnelli il cui radicale è composto. Appartengono alla prima classe non solo gli ossacidi composti di un metalloido e di ossigeno, ma anche i gradi superiori di ossidazione di alcuni metalli, la cui descrizione peraltro non si darà che all' articolo degli stessi metalli. Gli acidi, il cui radicale è composto, vennero ugualmente divisi in due classi. La prima abbraccia quelli il cui radicale non è prodotto che dalla combinazione di due elementi, i quali sono il carbonio e l'idrogeno, oppure il carbonio e il nitrogeno. La seconda contiene qnelli il cui radicale è formato di tre elementi, i quali sono ordinariamente il carbonio, l' idrogeno e il nitrogeno. Fra i primi di questi acidi si collocano quelli che incontransi nel regno vegetale, e, fra gli altri, si comprende gran parte di quelli che appartengono al regno animale. La loro storia spetta adunque alla chimica organica, e quando tratteremo di essa, la più parte di questi acidi verranno effettivamente descritti. Ma alcuni son così sparsi e d' un uso tanto frequente nelle esperienze di chimica, che non si può dispensarsi dal conoscerli quando si studia la natura inorganica per cui, prescindendo, dalla loro origine dipendente da corpi organizzati, io ne parlerò in questo luogo come di acidi, il cui radicale è formato di combinazioni di metalloidi.

Vi sono pochi acidi forti che si possano isolare, vale a dire, procurarsi in uno stato che non sieno combinati con alcun altro corpo. Non è già che la più parte di essi non possa sussistere allo stato

libero; ma non abbiamo scoperto per anche i mezzi di separarli da qualunque loro combinazione. Quasi tutti, nello stato in cui ci serviamo nelle nostre esperienze, contengono una certa quantità di acqua della quale non si può privarli che combinandoli con un altro corpo. Quest' acqua non diminuisce menomamente le loro qualità acide, poichè quasi tutti gli altri corpi la scacciano da essi. Al contrario, l' acqua favorisce le combinazioni nelle quali entra l' acido, imperciocchè i corpi assolutamente esenti di acqua è raro che agiscano, od anche non agiscono menomamente gli uni sugli altri, alla temperatura solita dell' aria. Questi acidi combinati coll' acqua prendono l' epiteto di *acquosi*. Per istabilire il significato di questa parola, io farò riflettere che gli acidi contenenti l' acqua in semplice miscuglio, sono chiamati *diluiti*, e solo le combinazioni delle basi coll' acqua, delle quali parlerò in altro luogo, portano il nome di *idrati*.

Allorchè gli acidi formano i sali colle basi salificabili, essi combinansi sempre con una quantità determinata di base, e questa quantità dipende costantemente dalla quantità di ossigeno contenuta nella base. Per esempio, quando si satura l' acido solforico con varie basi differenti, un dato peso di acido si combina con una quantità di queste basi, la quale quantità varia per ciascuna base, ma tutte contengono la medesima quantità di ossigeno. Affine di esprimere in una maniera generale la quantità di base che satura un acido, noi prendiamo quella dell' ossigeno che trovasi nelle diverse basi che vengono saturate da 100 p. in peso di quest' acido, e chiamiamo questo numero la *capacità di saturazione* dell' acido. Per esempio, la quantità di ciascuna base necessaria a produrre con 100 p. di acido solforico un sale perfettamente saturato o neutro, come accostumasi dire, contiene 19, 96 p. di ossigeno: invece, per 100 p. di acido nitrico, occorrono 14,75 p. di ossigeno nella base: diciamo adunque che la capacità di saturazione dell' acido solforico è 19, 96, e quella dell' acido nitrico 14, 75.

L'acqua negli acidi acquosi segue la medesima legge: in maniera che, p. e., 100 parti di acido solforico anidro assorbono, per divenire acido acquoso, 22, 45 p. di acqua contenente essa pure 19, 96 di ossigeno.

Presentemente io passo a descrivere le combinazioni di ciascun metalloido coll' ossigeno, cominciando da quella che ne contiene in maggior quantità, perchè, trattone un piccolo numero di eccezioni, essa è pur quella che si presenta più di sovente.

A. DEGLI ACIDI A RADICALE SEMPLICE

I. DEGLI ACIDI DEL SOLFO

1. *Dell' acido solforico*

L' acido solforico, non meno importante per l' energia delle sue affinità, per le quali sorpassa tutti gli altri acidi, toltone qualche eccezione, che per la frequenza dell' uso che se ne fa nelle manifatture e nelle arti, era già conosciuto dagli antichi. Trovasi in natura, allo stato libero o isolato, sebbene assai di rado, nelle acque vicine ai vulcani. Ma incontrasi spessissime volte combinato con altri ossidi, formando esso alcuni solfati, quali il gesso, l' allume, il vetriolo e molti altri.

Si prepara in due maniere; e, secondo che adroprasi l' uno o l' altro metodo, si ottengono due modificazioni particolari conosciute in commercio sotto i nomi di acido solforico di Sassonia, e di acido solforico d' Inghilterra. Si prepara il primo colla distillazione del vetriolo di ferro, e il secondo colla combustione del solfo.

L' acido solforico di Sassonia trae il suo nome dall' essere fabbricato in differenti luoghi della Sassonia, a Goslar e Nordhausen, dal quale ultimo luogo esso chiamasi anche acido solforico di Nord-

hausen. Per ottenerlo, si comincia a riscaldare il vetriolo di ferro in un fornello da calcinazione, ciò che gli fa perdere gran parte della sua acqua di cristallizzazione, e converte l' ossido ferroso in ossido ferrico, per l' assorbimento dell' ossigeno dell' aria. S' introduce poscia in istorte od in larghi vasi cilindrici di gres, e si riscalda fino al rosso bianco. L' acido solforico abbandona allora l' ossido ferrico, e si raccoglie in un recipiente di vetro o di gres adattato alla storta. Si continua l' operazione finchè non passi più acido.

L' acido ottenuto in questa maniera è carico di colore. Il suo peso specifico è da 1, 89 fino ad 1, 9. Messo a contatto coll' aria diffonde un fumo bianco. Questa proprietà dipende da ciò ch' esso contiene due modificazioni dell' acido solforico, l' una delle quali è volatilissima e tende a svolgersi nell' aria, ma incontrando vapori acquei, ne viene condensata, per cui si produce un fumo visibile. Tale modificazione è l' acido solforico anidro, vale a dire, esente da qualunque combinazione. L' altra, al contrario, è l' acido solforico acquoso, la cui acqua proviene in parte da quella che il vitriolo conservava tuttavia dopo la calcinazione, e in parte da quella ch' esso attrasse dall' aria prima di essere distillato.

Si ottiene l' acido solforico anidro, riscaldando dolcemente quel di Nordhausen in una storta guernita di un recipiente mondo e perfettamente asciutto, che si procura mantener freddo. Bisogna impiegare un calore dolcissimo, ed è ancor meglio operare sopra un bagno di sabbia. Da principio si vede un fumo uscire fuori del becco della storta, e cadere nel recipiente. Questo è prodotto dall' umidità del vase. In seguito colano goccie limpide di acido, le quali, allorchè si mantiene la temperatura del recipiente al di sotto di più diciotto gradi, si rammucchiano in una massa di piccoli cristalli scoloriti. L' acido cristallizzato rassomiglia all' asbesto: è tenace e difficile a rompersi. Si può rotolarlo fra le dita, come la cera, senza ch' esso gli intacchi. Esposto all' aria, diffonde un fumo densissimo, opaco e di odore acido. Al di sopra di più dieciotto gradi

resta liquido, ed a più 20 gradi, il suo peso specifico è di 1, 97 secondo Bussy. Allorchè è solidificato, non si può fonderlo senza prendere precauzioni particolari, perchè la temperatura, a cui esso si volatilizza, è tanto poco superiore a quella che gli occorre per fondersi, che la massa trovasi sovente lanciata fuori del vase. La miglior maniera di ottenerlo liquido consiste a porlo in un fiasco bene otturato, e lasciarlo in un luogo la cui temperatura sia di più 25 gradi; si liquefà poco a poco. Ad una temperatura un poco più elevata ma che non determinossi peranco, entra in ebollizione e passa allo stato di gas. Questo gas è senza colore; uè esso uè l' acido cristallizzati alterano il colore della carta di tornasole prima diseccata, in modo di spogliarla interamente d' ogni traccia d' umidità ingroscopica. Tale fenomeno non dipende per altro dall' acido che sia sprovveduto della proprietà di arrossare la tintura di tornasole, ma piuttosto perch' è raro che un' azione chimica si eserciti fra corpi esenti di acqua. Il fosforo messo a contatto con questo acido, s'infiamma dopo alcuni istanti, e brucia decomponendolo, spargendo un denso fumo; l' acido fosforico anidro e il solfo ripristinato si depongono sulle pareti interne del vase. L' acido solforico anidro si combina col solfo, e produce certi composti bruni, verdi e azzurri, di ciascuno dei quali io tratterò parlando dell' acido il meno ossigenato del solfo. Combinasi anche coll' iodo, dietro le sperienze di Wach, e produce così una massa bruna e viscosa, che, con una maggior quantità di acido, circa 10 parti di quest' ultimo con una di jodo, diviene di un bel verde e prende la forma cristallina. Questa massa si liquefà a più di 30 gradi. L' aggiunta d' una piccola quantità di jodo rende il liquor verde di un azzurro carico. Si può separare l' acido solforico dall' jodo colla distillazione, senza che questo sembri ossidarsi a spese dell' acido. Allorchè si fa passare l' acido solforico anidro allo stato gasoso a traverso un tubo di porcellana rovente, esso si decompone in gas ossigeno e in gas acido solforoso, i cui volumi sono nella porporzione di 1 a 2. Se si fa ri-

scaldare la calce o la barite caustica nel gas di quest' acido, essa si infiamma e brucia per alcuni istanti; il gas acido è assorbito e formasi un solfato calcico od un solfato baritico.

L' acido solforico anidro ha tanta affinità per l' acqua, che quando si versa per piccola quantità in questo liquido, vi si produce uno strepito simile a quello che cagionerebbe l' immersione di un ferro rovente a cagione del calore reso libero dalla combinazione. Se si uniscono alcune dramme di quest' acido colla quantità di acqua precisamente necessaria per costituire l' acido acquoso, la combinazione si opera con isviluppo di luce; l' acido, tutto ad un tratto, è convertito in vapori, e il vase si spezza con esplosione. Il risultato dell' operazione è l' acido solforico acquoso, e non si forma alcun gas permanente. Qnest' acido acquoso è lo stesso che rimane nella storta dopo che si è distillato l' acido anidro, oppure che formasi allorquando l' acido fumante, essendosi trovato nell'occasione di attrarre l'umidità atmosferica, perdette così la facoltà di spargere vapori.

Un buon acido solforico di Nordhausen può fornire circa il quarto del suo peso di acido solforico anidro; ma è di qualità variabile, secondo che il vetriolo fu più o meno bene preparato alla distillazione. Quest' acido è d' un uso particolare a cui l' acido acquoso non potrebbe servire colla stessa utilità; serve a disciogliere l' indaco, per la specie di tintura sulla lana che chiamasi azzurro di Sassonia. Costa più caro che l' acido solforico d' Inghilterra, poichè le spese di fabbricazione sono più considerevoli. Si è comminciato da poco a prepararlo, ricevendo i vapori del vetriolo che si calcina, nell' acido solforico postosi nel recipiente. Ma è chiaro che, a questa maniera, non ottiensi che l' acido solforico di Sassonia dilnito di acido inglese.

In mancanza di acido di Sassonia, per preparare l' acido solforico anidro, si può procacciarsene distillando i solfati che lasciano più facilmente sviluppare il loro acido: questi soltanto possono somministrarne; imperciocchè quand' è necessaria una temperatura

molto elevata per isvolgere l' acido solforico, questo convertesi in gas acido solforoso e in gas ossigeno. I solfati che adopransi più utilmente a tale oggetto sono il sursolfato sodico, e il solfato ferrico. Si uniscono tre parti di solfato sodico recentemente roventato al fuoco, e in conseguenza anidro, con due di acido solforico acquoso od inglese concentrato, e si riscalda il miscuglio in un crogiuolo coperto, finchè, divenendo rosso, sia cessata l' ebollizione cagionata dallo sviluppo dell' acqua: si lascia allor raffreddare la massa, si pesta, s' introduce in una storta di porcellana, e si distilla al calore rovente; l' acido che passa è ricevuto in un recipiente di vetro, circondato di ghiaccio. Quest' acido si rappiglia nel recipiente, ed ha d' ordinario un colore carico, che sembra essere puramente accidentale, e dipendere da polvere decomposta. E' quasi ugualmente vantaggioso adoprare il solfato ferrico; ed ecco il metodo a cui si ricorre in tal caso; si mesce, in un crogiuolo, l' ossido ferrico (*Colcothar vitrioli*) ben polverizzato, con acido solforico inglese concentrato, in maniera di formare una poltiglia poco densa, che si fa riscaldare dolcemente; l' acido e l' ossido si combinano in una massa salina, la quale si espone poi alla temperatura precisamente bastante per iscacciare l' acido solforico in eccesso, finchè non si producano più vapori. Il calore non dev' essere spinto fino a far roventare il crogiuolo: si lascia allora raffreddare il sale, si rompe in pezzi, e s' introduce in una storta di porcellana, che si lascia esposta al calor rosso, finchè non isvolgasi più acido solforico.

L' acido ottenuto nell' una o nell' altra di queste due maniere non è perfettamente privo di acqua. È probabile che l' acido anidro non possa mantenersi alla temperatura necessaria per iscacciare l' acido, senza la presenza di una certa quantità di acido acquoso. Allorchè si solidifica, forma alcuni cristalli lamellosi, spezzabili, e non tenaci, i quali non somigliano punto a quelli dell' acido perfettamente anidro. Mi sembra probabilissimo che questi

cristalli sieno composti d' un acido acquoso contenente soltanto la metà dell' acqua esistente nell' acido acquoso ordinario, e in conseguenza esso corrisponde ai sursali prodotti dall' acido solforico cogli alcali. Distillato a dolce calore si decompone, producendo l' acido solforico anidro, il quale passa nel recipiente e lascia l' acido acquoso ordinario nella storta.

L' acido solforico anidro era conosciuto lungo tempo prima che si sapesse precisamente di qual natura si fosse. Fourcroy, che sembra aver immaginato talvolta alcuni fatti in appoggio delle sue teorie, lo presentava come una combinazione di acidi solforico e solforoso, colla riunione dei quali egli pretendeva averlo ottenuto. Si adottò questa spiegazione fino al momento in cui Boucholz riconobbe ch' essa era falsa, esperimentando, per preparare una soluzione d' indaco, il metodo, secondo cui Fourcroy aveva detto che si poteva procurarsi l' acido onde si tratta. Vogel di Baieruth dimostrò in seguito con esatte sperienze che la parte fumante dell' acido di Sassonia unita coll' acqua, produce l' acido solforico ordinario, e combinata colle basi salificabili, fornisce parimente i solfati ordinarj. Quantunque le sue sperienze insegnassero a conoscere la natura dell' acido fumante, in maniera da non lasciare più dubbio, tuttavolta egli non ne trasse la conclusione che ne viene naturalmente, ma, lasciandosi trascinar dalle idee di Winterl, attribuì la differenza fra quest' acido e l' acido ordinario a qualche cosa che Winterl chiamava un più alto grado di *spiritualizzazione* nel primo. Più tardi Doebereiner fece vedere che l' acido fumante produce colle basi la stessa quantità di sale ch' esso dovrebbe produrre dietro il calcolo, considerandolo come acido anidro. Dieci anni dopo, nel 1823, allorchè la quistione era perfettamente risoluta, la società di farmacia di Parigi ne fece il soggetto d' un concorso dal quale risultò un lavoro di Bussy, assai buono, a dir vero, ma che in sostanza non insegnò nulla più di quello che si sapeva.

L' acido solforico inglese è così nominato perchè in Inghilterra s' imaginò il metodo di prepararlo, e si praticò in grande prima che altrove (1), quantunque si adoperi oggidì in tutti i paesi lo stesso metodo. Questo acido è prodotto dalla combustione del solfo a spese dell' aria. Ma siccome il solfo, bruciando, non si ossida più che al grado che lo costituisce acido solforoso, devesi procurare che si sviluppi nel tempo stesso un corpo capace di determinare quest' acido solforoso a convertirsi in acido solforico. Il gas ossido nitrico è un corpo di tale specie. Allorchè esso entra a contatto coll' aria, si converte a spese di questa in acido nitroso che combinato coll' umidità dell' aria produce vapore di acido nitroso acqueo. Il gas acido solforoso toglie all' acido nitroso l' ossigeno di cui abbisogna per passare allo stato di acido solforico, e l'acqua necessaria per convertirlo in acido solforico acquoso e condensarsi; l' acido nitroso, in tal caso, ritorna allo stato di gas ossido nitrico, il quale esercita poi la medesima azione di prima sopra nuove quantità di gas acido solforoso e di aria umida. Humphry Davy ha dimostrato che, quando l' aria è interamente priva di umidità, i due gas non agiscono punto l' uno sull' altro. Il gas ossido nitrico si converte bensì in acido nitroso, ma il gas acido solforoso non lo decompone che quando sopravvenga dell' acqua; di maniera che quest' affinità dello acido solforoso per l' ossigeno congiunta all' affinità dell' acido solforico per l' acqua, è quella che determina la decomposizione dell' acido nitroso.

L' operazione si eseguisce in camere foderate di lamine di piombo internamente, sul pavimento delle quali versasi l' acqua fino all'altezza di alcuni pollici, per trattenere costantemente l' aria al massimo di umidità. Si brucia il solfo, sia sopra una piastra nell' interno stesso della camera, sia in un forno posto al di sotto il cui cammino finisce in questa camera. La formazione del gas ossido

(1) La prima camera di piombo fu costruita in Iscozia da Roebuck.

nitrico o dell'acido nitroso è la parte più dispendiosa e difficile dell'operazione; perciò si sono tentati diversi metodi affine di pervenire ad eseguirla colla minore spesa possibile. Il metodo più semplice e più usato consiste a mescolare il solfo con $\frac{1}{12}$ fino ad $\frac{1}{9}$ di nitro grossamente pesto. Una parte di qnesto solfo brncia a spese del nitro, e produce l' acido solforico che si combina colla potassa del nitro; questa porzione di solfo è perduta, poich' essa resta sulla piastra o nel forno allo stato di solfato potassico. Ma dalla decomposizione dell' acido nitrico del nitro risulta un gas ossido nitrico, che, mescolato col gas acido solforoso, si diffonde nell' aria umida della camera in mezzo alla quale l' acido solforoso passa a quel grado superiore di ossidazione del quale ho parlato. L'acido solforico prodotto si condensa immediatamente in gocciole, le quali cadono nell'acqua di cui il pavimento della camera e ricoperto, e la rendono acida. Allorchè tutto l' ossigeno dell' aria fu consumato, resta un miscuglio di gas ossido nitrico e di nitrogeno, il quale nitrogeno bisogna far uscir dalla camera, non permettendo esso che si tragga vantaggio dal gas ossido nitrico. Tosto che l' aria della camera è rinnovata, si riprende l' operazione.

Talvolta si adoperano due camere oblunghe poste in continuazione l' una dell' altra, nelle qnali l' aria, il gas acido solforoso, e il gas acido nitroso arrivano insieme, formando una corrente nniforme mantenuta da quella che risulta dalla combustione del solfo. Allorchè l' aria esce dall' nltima camera è totalmente spoglia di acido solforico, di cui l'acqua delle camere si è impadronita.

Quando il gas ossido nitrico è ottenuto dalla combustione del solfo a spese del nitro, sembra che molto nitro soggiaccia ad una decomposizione della quale risulti una quantità di nitrogeno, imperciocchè accade sovente che il risultato varia quantunque s' impieghino i medesimi materiali, e la quantità di nitro consnmato sia maggiore di quella che abbisogna a produrre la quantità di gas ossido nitrico necessaria alla formazione rapida dell' acido solforico. Per

questa si sono sperimentate diverse altre maniere di produrre il gas ossido nitrico o l' acido nitroso.

Per esempio, dopo avere spogliato il vetriolo di ferro dalla maggior parte della sua acqua di cristallizzazione, senza portarlo ad un maggior grado di ossidazione, lo si unisce con nitro, s'introduce il miscuglio in un vase cilindrico di ghisa la cui grandezza varia a proporzione di quella della camera, e se ne svolge l' acido nitrico col mezzo del fuoco. Dal cambio che accade tra i principj costituenti di questi due sali, risulta un nitrato ferroso, il quale soggiace immediatamente ad una decomposizione, per cui l' ossido ferroso si converte in ossido ferrico, e una gran parte dell' acido nitrico si riduce in gas ossido nitrico ed in acido nitroso che passano nella camera. Affinchè l' acido nitroso non si condensi immediatamente, e prima d' aver potuto spargersi in una maniera all' incirca uniforme nel miscuglio di gas acido solforoso e di aria atmosferica che riempiva la camera, non si mette in questa l' acqua di prima; ma allorchè i gas si sono bene uniti insieme, il che richiede alcune ore, vi si fa passare una quantità determinata di vapore acqueo proveniente da una piccola caldaja a vapore, nella quale l' acqua deve bollire con molta violenza affine che i vapori si possano spargere rapidamente per tutto. Dopo alcuni istanti odesi cadere l' acido solforico sotto forma di gicciole nella camera.

Un' altra maniera di ottenere il gas ossido nitrico destinato a quest' oggetto, consiste nel far bollir la melassa o l' amido in una storta di vetro con acido nitrico ordinario (acqua forte), e a condurre il gas ossido nitrico, che se si svolge a questa maniera, nella camera col mezzo di un tubo: nella storta si forma per la decomposizione dello zucchero o dell' amido una quantità di acido ossalico, ch' è esso, medesimo un articolo di commercio, e compensa le spese dell' acqua forte e della melassa.

Il miscuglio di acido solforico e di acqua che trovasi sul pavimento della camera di piombo, diviene sempre più carico di

acido a misura che progredisce l' operazione, e acquista così un peso specifico sempre più considerabile. Allorchè questo peso è arrivato ad 1, 15 od 1, 2 si fa passare in una caldaja di piombo nella quale si evapora finchè il suo peso specifico sia all'incirca di 1, 5. Infatti l' acqua essendo più volatile che l' acido acquoso, essa si riduce in vapore mentre questo rimane. Ma, per privare l' acido di tutta l' acqua che da esso può togliersi, occorre una temperatura superiore a quella cui può resistere il piombo; di maniera che si fa passar l' acido in grandi storte di vetro oppure in lambicchi di platino, in cui si continua a riscaldarlo finchè non fornisca più acqua. Questa è debolmente acidula e si conserva per bagnar il pavimento delle camere di piombo. Allorchè l' acido è concentrato si lascia raffreddare, poi si versa in boccioni di vetro o di maiolica, chiamati *damigiane*, che si chiudono con turaccioli di maiolica saldati con solfo fuso e poi legati per impedire che il solfo se ne stacchi. Questi boccioni sono rivestiti di paglia, e rinchiusi uno per uno in cesti; poichè se avvien che si spezzino, l' acido che n' esce distrugge tutto quello che tocca.

L' acido solforico preparato in questa maniera, che trovasi in commercio sotto il nome di acido solforico d' Inghilterra, è un *acido acquoso*, spoglio di tutta l' acqua in eccesso, il cui peso specifico dev'essere di 1, 85, alla temperatura di + 12 gradi. Tuttavia quest'acido contiene diverse materie estranee, provenienti dall' acqua colla quale si bagna il pavimento delle camere, dal solfato piombico tolto alle loro pareti di piombo, e dal sursolfato potassico, il quale dipende perchè nella combustione del solfo col nitro, alcuna particelle di questo sale vengono lanciate da una parte e dalla altra o trascinate dal vapore. Queste impurezze arrivano talvolta a 2 $\frac{1}{2}$ ed anche 3 per 100 del peso dell'acido. Un acido solforico contenente un sale potassico può essere coll'ebollizione ridotto anche al peso specifico di 1,9, il quale indica in tal caso un acido molto impuro. L' acido di Sassonia contiene un poco di solfato calcico e di solfato

ferrico. L'acido solforico dev'essere spogliato di queste impurezze colla distillazione. Tale operazione è difficile ad eseguirsi, poichè esige una temperatura molto elevata, ed a proporzione che l' acido distilla, le materie tenute in dissoluzione si precipitano al fondo del vase; perlochè risulta un' ebollizione a scosse che fa spezzare la storta, o ne fa rompere il collo col recipiente, poichè ad ogni scossa viene scacciata violentemente una massa di vapori caldi. Si può peraltro guarentirsi da questi inconvenienti tralasciando di riscaldare il fondo della storta, e non applicando il calore che ai lati e verso la parte superiore, colle quali precauzioni la distillazione si opera con prontezza e sicurezza. Riguardo alle particolarità dell' operazione, io le esporrò nell' Appendice, all' articolo *Distillazione*. Gay - Lussac prescrive mettere nella storta un filo di platino ritorto in ispirale, lungo il quale l' acido si converte in vapori; ma quest' effetto non dura lungamente, e quando si è precipitato il solfato piombico, si vede ricomparire l' ebollizione per iscosse, col pericolo di perdere tanto i vasi che l' acido.

L' acido solforico acquoso è un liquido limpido, senza colore, oleoso, chiamato altre volte *olio di vetriolo* od *acido vetriolico*. Esso appartiene alla classe dei liquidi meno volatili, e non entra in ebollizione che a + 326 gradi. A tal proposito, bisogna far osservare che un acido contenente maggior quantità di acqua, cioè a dire d' un peso specifico meno considerabile, bolle ad una temperatura tanto più bassa quanto più acqua contiene, e in tal caso non si svolgono che vapori acquei; al contrario, nell' ebollizione dell'acido concentrato l'acido medesimo si evapora. Il gas prodotto nel tempo dell' ebollizione si condensa facilmente in un denso fumo, bianco e pesante, d' un odor acido che eccita la tosse. L' acido fumante di Nordhausen si rappiglia, a — 12 gradi in una massa composta di piccoli aghi cristallini. L' acido acquoso ordinario non si solidifica che a — 34°, ed offre allora sovente prismi regolari a sei piani schiacciati.

L' acido solforico ha tanta affinità per l' acqua, che quando si conserva in vasi male otturati, attrae l' umidità dell' aria, per cui esso aumenta di peso e di volume, perdendo per altro la sua concentrazione. Allorchè lo si unisce all' acqua, tanto calore si svolge, che bisogna avere alcune precauzioni per operare questo miscuglio, senza di che una parte del liquido trovasi lanciata fuori del vase con esplosione, od anche lo stesso vase, se è di vetro, si rompe. Non bisogna mai versar l' acqua nell' acido, ma piuttosto l' acido nell' acqua. Meglio è imprimere un movimento circolare all' acqua, e versare l' acido, per un piccolo filetto, in mezzo al vortice; a questa maniera, la combinazione dei due corpi non si opera lungo le pareti del vase, ma in mezzo il liquido, e l' acido concentrato non è in tempo di precipitare al fondo. Si suole anche aggiungere l' acido all' acqua per piccole quantità, e mescere il miscuglio, per qualche tempo, di volta in volta.

Allorchè si mesce una parte di neve con quattro di acido solforico concentrato, allo zero di temperatura, il miscuglio si riscalda a + 100 gradi. Se poi si fa raffreddare questo miscuglio fino allo zero, e gli si aggiunga tre volte altrettanta neve, ne risultano 20 a 25 gradi di freddo. Questo fenomeno dipende perchè, nel primo caso, l' acido forma coll' acqua, al pari dell' acqua di cristallizzazione, una combinazione che, come tutte le combinazioni chimiche, è accompagnata da uno sviluppo di calorico; mentre nel secondo, cioè quando si aggiunge la neve all' acido raffreddato, la neve viene disciolta dall' acido liquido, e assorbe perciò quella quantità di calorico ch' è necessaria alla sua liquefazione, assolutamente come accade tutte le volte che i sali si disciolgono nell' acqua.

Quando si unisce l' acido solforico coll' acqua, il volume del miscuglio, dopo il raffreddamento, è minore della somma dei due volumi delle sostanze presi insieme. Parti uguali di acido e di acqua combinati insieme e ridotti alla loro primitiva temperatura, perdono $\frac{2}{100}$ del volume primitivo, cioè circa tre per cento. Questa

condensazione venne considerata da principio come la causa dello sviluppo del calore prodotto per l' unione dell' acido coll' acqua. Non si può negare che la condensazione non contribuisca effettivamente un poco all' elevazione della temperatura. Peraltro l' esperienza dimostrò in seguito ch' essa è dovuta propriamente alla chimica combinazione dell' acido acquoso con una nuova quantità di acqua, e si trovò in appresso che alcuni liquidi svolgono calore quando si uniscono insieme, sebbene il miscuglio, dopo essere stato convenientemente raffreddato, occupi più volume che prima non ne occupavano i liquidi stessi. Ciò accade, per esempio, unendo lo spirito di vino debole all' acqua, in certe proporzioni. Allorchè l' acido solforico si riscalda nel tempo del miscuglio, si formano alcune combinazioni particolari e determinate: così, per esempio, quando ad un acido solforico della densità 1, 85 si aggiunge una volta altrettanta acqua ch' esso ne conteneva prima, vale a dire, quando si uniscono insieme 1, 85 parti di acqua e 100 di acido, questo molto si riscalda; ridotta la sua temperatura a + 16 gradi, la sua densità diviene 1, 78, ed a + 4 gradi esso fornisce alcuni cristalli che rimangono permanenti a tutte le temperature inferiori a + 4 gradi. Se si aggiunge un poco meno di acqua, in maniera che una parte dell' acido resti liquida, ottengonsi cristalli regolarissimi, dal di sopra de' quali si può decantare l' acido liquido. L' acido cristallizzato può considerarsi come un acido solforico acquoso, aggiuntavi l'acqua di cristallizzazione. Allorchè a 100 parti di acido acquoso, se ne aggiungono 37 di acqua, la maggiore diminuzione nel volume dei due corpi accade in conseguenza della loro combinazione, ed esiste la medesima quantità di ossigeno nell' acido e nell'acqua. Si vede, come fa conoscere la condensazione, che si opera in tal caso una combinazione chimica quantunque non si possa più ottenerla colla cristallizzazione, perciocchè essa è liquida alla temperatura ordinaria dell' atmosfera. L' acqua che si aggiugne oltre questa quantità sembra non servire che a diluir l' acido. In conse-

guenza, l' acido solforico sembrerebbe potersi combinare chimicamente coll' acqua in quattro proporzioni differenti che stanno fra loro, come 1, 2, 4, e 6. La prima produce i cristalli lamellosi nell' acido solforico fumante; la seconda è l' acido solforico acquoso ordinario; la terza è quello della densità, 1,78 ch' è capace di cristallizzare; finalmente la quarta è quella della densità, 1, 632, nella quale l' acido e l' acqua contengono tutti e due una medesima quantità d' ossigeno.

La seguente tavola stabilita da Dalton indica quanto acido solforico puro si trovi nell' acido diluito a diversi gradi di peso specifico. La terza colonna contrassegna il punto di ebollizione del miscuglio in gradi di Fahrenheit, ch' io non ridussi in centigradi affine di evitar le frazioni.

PESO specifico	Quantità di acido per cento	PUNTO di ebolliz.	PESO specifico	Quantità di acido per cento	PUNTO di ebolliz.
1,850	81	620°	1,769	67	422°
1,849	80	605	1,757	66	410
1,848	79	590	1,744	65	400
1,847	78	575	1,730	64	391
1,845	77	560	1,715	63	382
1,842	76	545	1,699	62	374
1,838	75	530	1,684	61	367
1,833	74	515	1,670	60	360
1,827	73	501	1,650	58,6	350
1,819	72	487	1,520	50	290
1,810	71	473	1,408	40	260
1,801	70	460	1,300	30	240
1,791	69	447	1,200	20	224
1,780	68	435	1,100	10	218

Dalton fa osservare a tale proposito che la differenza di peso specifico tra l'acido contenente 81 per 100 di acido puro e questo che ne contiene soltanto 68, è troppo piccola perchè si possa determinare esattamente la quantità di acido anidro per 100, e che in conseguenza è più certo osservare invece il punto di ebollizione, oppure cercare quant'acqua abbisogni per diluire l'acido fino al peso specifico di 1, 78.

Ure ha stabilito la tavola seguente, della cui esattezza possiamo esser certi, per calcolare la quantità di acido acquoso e di acido anidro che l'acido solforico ordinario contiene secondo i differenti pesi specifici.

ACIDO acquoso	PESO specifico	ACIDO anidro	ACIDO acquoso	PESO specifico	ACIDO anidro
100	1,8485	81,54	50	1,3884	40,77
99	1,8475	80,72	49	1,3788	39,95
98	1,8460	79,90	48	1,3697	39,14
97	1,8439	79,09	47	1,3612	38,32
96	1,8410	78,28	46	1,3530	37,51
95	1,8376	77,40	45	1,3440	36,69
94	1,8336	76,65	44	1,3345	35,88
93	1,8290	75,83	43	1,3255	35,06
92	1,8233	75,02	42	1,3165	34,25
91	1,8179	74,20	41	2,3080	33,43
90	1,8115	73,39	40	1,2999	32,61
89	1,8043	72,57	39	1,2913	31,80
88	1,7962	71,75	38	1,2826	30,98
87	1,7870	70,94	37	1,2740	30,17
86	1,7774	70,12	36	1,2654	29,35
85	1,7673	69,31	35	1,2572	28,54
84	1,7579	68,49	34	1,2490	27,72
83	1,7465	67,68	33	1,2409	26,91
82	1,7360	66,86	32	1,2334	26,09
81	1,7245	66,05	31	1,2260	25,28
80	1,7120	65,23	30	1,2184	24,46
79	1,6993	64,42	29	1.2108	23,65
78	1,6870	63,60	28	1,2032	22,83
77	1,6750	62,78	27	1,1956	22,01
76	1,6630	61,97	26	1,1876	21,20
75	1,6520	61,15	25	1,1792	20,38
74	1,6415	60,34	24	1,1706	19,57
73	1,6321	59,52	23	1,1626	18,75
72	1,6204	58,71	22	1,1549	17,94
71	1,6090	57,89	21	1,1480	17,12
70	1,5975	57,08	20	1,1410	16,31
69	1,5868	56,26	19	1,1330	15,49
68	1,5760	55,45	18	1,1246	14,68
67	1,5648	54,63	17	1,1165	13,86
66	1,5503	53,82	16	1,1090	13,05
65	1,5390	53,00	15	1,1019	12,23
64	1,5280	52,18	14	1,0953	11,41
63	1,5170	51,37	13	1,0887	10,60
62	1,5066	50,55	12	1,0809	9,78
61	1,4960	49,74	11	1,0743	8,97
60	1,4860	48,92	10	1,0682	8,15
59	1,4060	48,11	9	1,0614	7,34
58	1,4760	47,29	8	1,0544	6,52
57	1,4560	46,58	7	1,0477	5,71
56	1,4460	45,66	6	1,0405	4,89
55	1,4360	44,85	5	1,0336	4,08
54	1,4265	44,03	4	1,0268	3,26
53	1,4170	43,22	3	1,0206	2,446
52	1,4073	42,40	2	1,0140	1,63
51	1,3977	41,58	1	1,0074	0,8154

BIBLIOTECA NAZ. ROMA VITTORIO EMANUELE

Questa tavola è calcolata per la temperatura di + 15 ½ gradi, e Ure raccomanda osservare esattamente lo stato del termometro tutte le volte che si pesa l'acido, poichè 6 gradi termometrici cangiano il suo peso specifico di circa 0,005, e un acido concentrato del peso specifico 1,848 a + 15 ½ gradi, non ha che un peso specifico di 1,772 a + 100 gradi.

L'acido solforico discioglie e distrugge, sovra tutto ad un' alta temperatura, tutti i corpi combustibili composti. Esso assorbe il gas olefico, e ne assorbe poco a poco più volte il proprio volume. Forma, per l'azione dei corpi organici, alcune combinazioni speciali che si comportano come gli acidi di radicale composto, e producono sali affatto particolari, dei quali farò conoscere la natura nella chimica vegetale, descrivendo minutamente i prodotti dell' azione dell' acido solforico sulle materie vegetali. Quest' acido è annerito anche a freddo da un gran numero di corpi, nella composizione dei quali entra il carbonio, in maniera che basta la polvere dell' aria o un piccolo frammento di sovero, che cada in esso, per colorirlo in giallo, in bruno od in nero, secondo la quantità del corpo estraneo. Vi sono tuttavolta certe sostanze che si disciolgono in esso a freddo senza colorirlo, p. e. lo zucchero e la colla forte. Allorchè si fa riscaldare l'acido annerito, esso si decompone: il carbone che contiene passa allo stato di acido carbonico, ed esso medesimo è convertito in acido solforoso, che si svolge allo stato di gas coll' acido carbonico. Se il corpo combustibile soggiace ad una completa decomposizione, e il carbonio venga interamente ossidato a spese dell' acido, questo ritorna limpido e scolorito. Un acido annerito può dunque essere interamente scolorato e schiarito coll' ebollizione. La causa della sua colorazione in nero dipende da ciò, che quando un corpo composto di carbonio, di ossigeno e d' idrogeno, elementi ordinarj della natura organica, cade in esso, l'idrogeno e l'ossigeno si combinano in parte fra loro per produrre dell' acqua che indebolisce l'acido; mentre un' altra porzione si converte, si in una sorta

di zucchero analoga a quella delle uve e del mele quanto in acido acetico, e il residuo, allora più abbondante di carbonio che non lo era prima, annerisce l' acido. Se si diluisce l' acido annerito coll' acqua, il carbonio combinato con una piccolissima quantità d' idrogeno, si precipita sotto forma d' una polvere nera. Se al contrario lo si fa riscaldare, il carbonio si ossida decomponendo l'acido. Questa circostanza fa che non si possa conservare l' acido solforico se non in fiaschi di vetro con turacciolo smerigliato.

L' acido solforico contiene 40,14 p. di solfo, e 59,86 di ossigeno in peso, oppure 100 di solfo e 149,128 d' ossigeno: ciò equivale ad un volume di solfo gaseiforme per 3 volumi di gas ossigeno. Allorchè l' acido solforico si combina con altri corpi ossidati, in maniera d' esserne completamente saturato, la quantità di questi corpi necessaria a saturarlo, contiene esattamente un terzo dell' ossigeno esistente nella quantità saturata di acido; in maniera che la quantità di alcali di terra o di ossido metallico necessaria a saturare 100 p. di acido solforico, ne contiene costantemente 19,96 di ossigeno. Perciò, la capacità di saturazione dell' acido solforico è di 19, 96, oppure, in numero rotondo, di 20. Alcuni Chimici ammettono ch' esso contenga esattamente 60 p. di ossigeno, in vece di 59, 86; e questo porterebbe la sua capacità di saturazione esattamente a 20. Ciò è appoggiato ad una conghiettura, riguardante il rapporto tra il peso dei volumi dei corpi semplici, ch' io avrò occasione di sviluppare ampiamente alla fine del quarto volume.

2. *Dell' acido iposolforico.*

L' acido iposolforico è stato scoperto nel 1819 da Gay-Lussac e Welter. Quest' ultimo volendo servirsi dell'acido solforoso per un'analisi del surossido manganico, trovò ch' erasi formato un sale di manganese, dal quale non si poteva separar l' acido col mezzo della barite. Assistito da Gay-Lussac, egli pervenne in seguito a ri-

si pesa, si discioglie nell'acqua e vi si aggiugne sopra 100 p. 18,78 di acido solforico della densità 1,849, diluito con 3 oppur 4 volte il suo peso di acqua. A questa maniera, trovasi separata esattamente la barite e il nuovo acido resta puro nel liquido. Questo allora si evapora nel vuoto mediante l' acido solforico, col quale mezzo si può ridurre sino ad nn certo grado di concentrazione; ma se si tenta portarla al punto che la sua densità arrivi ad 1,347, l'acido si decompone, svolge l' acido solforoso, e lascia l'acido solforico nel liquido. Lo stesso accade quando lo si riscalda, e s' esso è concentrato si decompone anche ad nn grado inferiore a quello dell' acqua bollente.

Quest' acido discioglie lo zinco con isviluppo di gas idrogeno. Nè l' acido nitrico, nè il cloro, nè il surossido manganico lo convertono in acido solforico, a meno che non si faccia bollire con queste sostanze: ma tale conversione si opera poco a poco, secondo Heeren, per effetto del contatto dell' aria. Esso contiene 44,59 parti di solfo e 55, 41 d' ossigeno; il che equivale a 2 volumi di solfo e 5 di ossigeno. La sua capacità di saturazione è eguale al 5.to della quantità di ossigeno che contiene, vale a dire è di 11, 08. La sua composizione è tale che, quando si fanno roventare i suoi sali, rimane un solfato neutro, e si svolge una quantità di acido solforoso che basterebbe a formare un solfito neutro colla medesima base. In altri termini, l' acido solforico e l' acido solforoso vi si trovano in tali proporzioni che ambedue contengono la medesima quantità di solfo.

3. *Dell' acido solforoso.*

Allorchè il solfo brucia all' aria, si forma nn gas acido particolare, di odor soffocante, che si chiama gas *acido solforoso*. La maniera più facile per ottenere questo gas, secondo Berthier, consiste a riscaldare in nna piccola storta di vetro nn miscuglio di 4 parti di fiori di solfo con 5 di surossido manganico, ridotto in pol-

vere fina. La metà del solfo si converte in acido solforoso a spese del surossido, mentre l' altra si combina col metallo, e produce un solfuro manganoso. Lo si ottiene anche, e più sicuramente puro che con questo metodo, facendo bollire in una storta l' acido solforico concentrato con limaglie di rame o con mercurio; il metallo si ossida, e riduce l' acido allo stato di acido solforoso, che si svolge sotto forma gasosa. Il gas essendo solubilissimo nell' acqua, bisogna raccoglierlo sul mercurio.

L' acido solforoso è un gas permanente alla temperatura ordinaria dell' atmosfera: peraltro, ad una temperatura inferiore e sotto una pressione uguale a quella di 3 a 5 atmosfere, può condensarsi in liquido. Ecco, secondo Bussy, la maniera da seguirsi per ottenerlo allo stato liquido: si comincia dal far passare il gas acido solforoso a traverso un tubo ripieno di cloruro calcico, per ispogliarlo di ogni umidità: poi lo si fa entrare in un matraccio di vetro circondato da un miscuglio di una parte di sal marino finamente polverizzato e due parti di neve o ghiaccio pesto, per cui il vase si raffredda fino a — 18 ed anche — 20 gradi, il che basta per condensare e liquefare l' acido, senza bisogno di ricorrere ad una maggiore pressione. Esso costituisce allora un liquido scolorito trasparente volatile, il cui peso specifico è di circa 1, 45, il quale bolle a — 10 gradi. Tuttavia si può mantenerlo sotto forma liquida ad una temperatura anco più elevata dell' aria ambiente, poichè in virtù della sua propria evaporazione si raffredda sotto di — 10 gradi. Allorchè si versa goccia a goccia nell'acqua, la cui temperatura sia di alcuni gradi superiore allo zero, esso in parte si volatilizza immediatamente, un' altra parte se ne scioglie nell' acqua, ed una terza si precipita al fondo del vase, sotto forma di olio pesante. Se in questo stato lo si tocca con un corpo solido, come sarebbe un tubo di vetro, esso entra in ebollizione, e l' acqua si raffredda talmente, che la si congela alla superficie ed anche in tutta la sua massa. L' acido solforoso liquido è tanto volatile, che quando

si fa cader goccia a goccia sovra il cotone che investa la bolla di un termometro a spirito di vino il quale segni + 10 gradi, l' istrumento discende fino a — 57 nell' aria e fino a — 68 nel vuoto, se in questo si eseguisce l' operazione; il mercurio si congela nella bolla di un termometro, e Bussy fece congelare perfino l' alcool. Se si fa giugnere il gas cloro, ammoniaco o cianogeno, in una piccola bolla di vetro rivestita di cotone imbevuto di acido solforoso, questa si raffredda a un tal punto, che il gas cloro, ammoniaco o cianogeno, vi si condensa senza il soccorso di alcun aumento di pressione.

Augusto De La Rive ha recentemente scoperto una combinazione solida dell' acido solforoso coll' acqua, la quale si ottiene facendo passare il gas acido solforoso umido a traverso un recipiente raffreddato dai — 10° ai — 15.° Essa si condensa sulle pareti sotto forma di foglie cristalline sottili e scolorite. La si ottiene anche quando l' acido solforoso liquido si evapora all' aria, nel qual caso l' umidità atmosferica contribuisce alla sua formazione, ma è allora mescolata con ghiaccio. Non potendo esistere che ad una temperatura inferiore ai — 5°, comincia a spargere vapori di acido solforoso, allorchè la sua temperatura sorpassa questo punto, e quando l' aria ambiente è superiore allo zero, trasformasi prontamente in acqua pura. I cristalli hanno un sapore fresco ed acido che non è disaggradevole, e contengono, secondo un' analisi approssimativa, $\frac{4}{5}$ di acqua e $\frac{1}{5}$ di acido; dietro questo l' acqua vi si trova contenere 7 volte più ossigeno che l' acido. Siffatta proporzione straordinaria di acqua che si trova anche nella combinazione cristallizzata, formata dal cloro con questo liquido, sembra esser propria alle combinazioni che contrae l' acqua a bassissime temperature.

Il gas acido solforoso non ha alcun colore. Il suo peso specifico è 2,247. Allorchè prende origine dalla combustione, il volume dell' aria e del gas ossigeno diminuisce un poco; io ne farò conoscere la causa in altro luogo. Questo gas viene assorbito avida-

mente dall' acqua e dall' alcool. Risulta dalle sperienze di Saussure che un volume di acqua ne assorbe 43 ½, ed 1 di alcoole 115 ½. Per caricare l' acqua o l' alcool di questo gas, basta introdurvelo col mezzo di un tubo immergente nel liquido circuito da un miscuglio refrigerante, finchè cessa di essere assorbito. Più che il liquido è freddo, più può assorbire di questo gas. Si perviene a concentrare la sua dissoluzione acquosa colla congelazione.

L' acido solforoso è uno degli acidi più deboli. Tutti gli altri, ad eccezione dell' acido carbonico e dell' acido idro-cianico, lo scacciano dalle sue combinazioni. Diffonde l' odore del solfo in combustione, ed ha un sapore estremamente disaggradevole analogo a questo odore. Il peso specifico dell' acqua che n' è saturata non arriva che ad 1,04 secondo Fourcroy, e ad 1,05 secondo Thomson. Quest' acqua non ne contiene che 4 per 100 del suo peso. L'ebollizione lo svolge e l' acqua dopo bollita non offre più la menoma traccia di acido. Se la si lascia esposta all' aria in un vase piatto in un fiasco imperfettamente chiuso, essa assorbe l' ossigeno e si converte in acido solforico. Lo stesso accade quando la si mette in digestione col surossido piombico (ossido color di pulce), il quale fa sparire immediatamente il suo odore.

I gas fosfuro triidrico e solfido idrico vengono condensati dall'acido solforoso il quale ne precipita il fosforo od il solfo. Tuttavia questo effetto non accade col gas solfido idrico quando i due gas sono secchi; ma, se sopravviene l' acqua nel miscuglio, questi gas si decompongono nel medesimo istante e formasi un magma solforato, che sarebbe, secondo Thomson, un acido particolare composto di solfo d'idrogeno e di ossigeno, asserzione che sembra tuttavolta poco verisimile. Se si aggiugne maggior quantità di acqua non rimane che solfo. Mescolato col gas ossigeno, sopra il mercurio, non prova alcun' alterazione; ma se si aggiugne l' acqua i due gas ne sono assorbiti poco a poco, e formasi l' acido solforico. In questa circostanza si combinano sempre insieme due parti di gas aci-

do solforoso ed una di gas ossigeno. Il gas acido solforoso inbianca le sostanze animali, e distrugge i colori vegetali: perciò si adopera nelle manifatture per imbianchire le stoffe di seta e di lana; si chiama questo lavoro *solforare*, e si eseguisce col gas che si svolge dal solfo in combustione. L' acido liquido possede le stesse proprietà scoloranti che il gas. Non arrossa la tintura di tornasole, nè gli altri colori azzurri vegetali come fanno gli altri acidi; ma li distrugge affatto: tuttavolta è necessario a tale oggetto che non contenga acido solforico, poichè questo ne ripristina i colori. Se per esempio, s' immerge una rosa rossa nell' acido solforoso, diviene bianca immediatamente; ma riprende il suo color primitivo, immergendola subito dopo nell' acido solforico diluito. Questo fenomeno dipende, dietro le sperienze di Grotthuss, perchè l' acido solforoso si combina colle materie coloranti, e produce così un corpo senza colore; ma, messi a contatto con un acido più forte, il principio colorante si unisce al nuovo acido, l' acido solforoso se ne separa, e si vede perciò comparire un altro colore dipendente dall' acido aggiunto. Certi colori, la cocciniglia p. e., non sono punto intaccati dall' acido solforoso; altri in vece, come quello del legno di Fernambucco, sono totalmente distrutti da esso. Del resto, ordinariamente le sostanze imbianchite dall' acido solforoso riprendono all' aria il primitivo colore per effetto dello sviluppo di quest' acido.

L' acido solforoso contiene 50, 144 p. di solfo, e 49, 856 di ossigeno, ossia 100 del primo, e 99, 42 del secondo, il che equivale a 2 volumi di gas ossigeno per 1 volume di solfo gaseiforme; in maniera che il solfo assorbe, per divenire acido solforico, una volta e mezza tanto ossigeno che ne assorbe per divenire acido solforoso. La capacità di saturazione dell' acido solforoso è 24, 928, cioè a dire il corpo ossidato che lo neutralizza contiene una metà meno di ossigeno di esso.

Alcuni Chimici pretendono che l' acido solforoso contenga par-

ti uguali di solfo e di ossigeno. Per mettere fuori di dubbio quest' asserzione, si è calcolato il peso specifico del gas a 2, 2185; e ciò deve essere realmente se l' ossigeno non cangia di volume quando produce l' acido solforoso, combinandosi col solfo. Ma non sembra esser così: il volume di gas diminuisce, e il suo peso specifico è 2, 247 dietro le mie esperienze, come ho detto precedentemente. Thenard e Gay Lussac lo hanno trovato di 2, 255. La cagione dipende dalla grande coercibilità di questo gas, in virtù della quale la pressione dell' atmosfera lo condensa un poco più ch' essa non farebbe se fosse un gas permanente o difficilissimo a condensare. La tavola seguente, estratta dai lavori di Orsted, dimostra la maniera ineguale con cui l' aria atmosferica e il gas acido solforoso si condensano sotto la stessa pressione. Il volume primitivo e la temperatura si suppongon gli stessi: i numeri indicano le dimensioni relative di volume.

GAS	ARIA atmosferica	GAS	ARIA atmosferica
1	1	2, 7595	2, 7240
1, 0261	1, 0259	2, 8207	2, 7819
1, 0754	1, 0768	2, 8886	2, 8423
1, 0229	1, 1215	2, 9556	2, 9057
1, 1750	1, 1729	3, 0240	3, 9717
1, 2302	1, 2297	3, 0974	3, 0407
1, 2942	1, 2937	3, 1733	3, 1130
1, 3644	1, 3634	3, 3186	3, 1889

È chiaro che la diminuzione della pressione ordinaria dell' atmosfera deve dilatare il gas acido solforoso in una proporzione crescente, più considerabile che l' aria atmosferica. Ecco il perchè

non si può dedurre la sua composizione con tutta certezza dal suo peso specifico.

4. *Dell' acido iposolforoso.*

Quest' acido, il meno ossigenato fra gli acidi del solfo, era conosciuto da lungo tempo nelle di lui combinazioni salificabili; ma non lo si considerava come un acido particolare, e i suoi sali, distinti sotto il nome di solfiti solforati, ritenevansi di una composizione simile a quella dei doppii sali. Berthollet riconobbe che il ferro e lo zinco possono essere disciolti dall' acido solforoso liquido senza che svolgasi gas idrogeno, e che da ciò risultano alcuni sali particolari, scoloriti, cristallini, dai quali altri acidi separano l' acido solforoso ed il solfo. Più tardi, Vauquelin scoperse la combinazione di quest' acido colla soda ottenuta lasciando il solfuro di sodio esposto all' azione dell' aria per qualche tempo. Allorchè Dulong ebbe scoperto un acido meno ossigenato di fosforo, del quale si tratterà in altro luogo, Gay-Lussac sospettò che l' acido dei solfiti solforati potrebbe essere pure un acido particolare, e sarebbe possibile che in questi sali la base fosse combinata col solfo e l' acido solforoso nel tempo stesso, o che l' uno e l' altro presi insieme saturassero una quantità di base che il solo acido potrebbe neutralizzare. Questa conghiettura venne ultimamente convertita in certezza dalle interessanti ricerche di Herschel.

Non si è peranco potuto isolare l'acido iposolforoso, quando peraltro esso non sia uno de' corpi che ottengonsi trattando l' acido solforico anidro col solfo. Allorchè si cerca di svolgerlo dalle sue combinazioni per via umida, è distrutto; si precipita il solfo e l' acido solforoso resta nel liquido. Si forma, quando si fa digerire un solfito con solfo polverizzato, in un vase chiuso, oppur quando si lascia una dissoluzione acquosa di solfuro di potassio esposta all' aria, finchè siasi pressochè scolorita, o finalmente, il che è ancora più facile, disciogliendo la limaglia di zinco o di ferro nell' acido solfo-

roso liquido; il che permette di trasportare l' acido iposolforoso ad altre basi, per esempio a terre o ad alcali, precipitando i sali metallici con esse. In queste dissoluzioni lo zinco od il ferro ossidandosi converte i due terzi dell' acido solforoso in acido iposolforico, che si combina colla metà dell' ossido prodotto; mentre il terzo rimanente dell' acido solforoso si unisce all' altra metà di questo medesimo ossido. Risulta da ciò un miscuglio di solfito e d' iposolfito ferroso o zinchico. Si può presumere che un solfuro, p. e. il solfuro ferroso, non produrrebbe che un iposolfito ferroso, poichè il solfo combinandosi coll' acido solforoso, darebbe origine a un acido iposolforoso.

Allorchè si versa goccia a goccia un acido più forte nelle dissoluzioni dei sali formate da quest' acido, è reso libero e resta un istante nel liquido senza decomporsi. Ma dopo alcuni minuti il liquido s' intorbida, il solfo si precipita e si prova l' odore dell' acido solforoso.

L' acido iposolforoso è formato di 66, 80 parti di solfo, e 33, 20 di ossigeno. Il solfo è combinato con una metà meno di ossigeno che nell' acido solforoso, il che equivale a volumi uguali dell' uno e dell' altro. La sua capacità di saturazione è di 16, 6, cioè a dire uguale alla metà dell' ossigeno che esso contiene.

Il solfo suscettibile di combinarsi coll' acido solforico anidro. Si potrebbe presumere che questa combinazione contenesse l' acido iposolforoso. Una parte di solfo e 5 di acido anidro producono un liquore limpido bruno. Se il numero delle parti di acido si porta a 7, il liquore diviene verde, e quando se ne impiegano 10 prende un bel colore azzurro. Quest' ultima combinazione può colorire in azzurro una grande quantità di acido fumante. Tutte queste combinazioni non tardano a decomporsi; si svolge da esse acido solforoso, e se il vase è chiuso, si forma un acido solforoso liquido. L' acqua gli decompone istantaneamente, precipita il solfo, e svolgesi l' acido solforoso, assolutamente allo stesso modo che coll' acido ipo-

solforoso. Tali combinazioni vennero scoperte da Vogel di Bayreuth, nelle ricerche da lui fatte sull'acido solforico fumante. Schweigger osservò che mettendo il solfo nel recipiente destinato a ricevere l' acido solforico anidro distillato, e otturando ermeticamente tutte le aperture, allorchè la maggior parte dell' aria venne scacciata dall' apparecchio, col mezzo del calore, l' acido solforico anidro abbandona, verso il fine della distillazione, e nel tempo del raffreddamento, il solfo col quale erasi combinato nel recipiente, per ritornare all' acido solforico acquoso della storta, da cui era stato separato colla distillazione. Questo fatto sembra opporsi alla idea che la combinazione bruna di solfo e di acido solforico possa essere considerata come un ossido del solfo.

II. DEGLI ACIDI E OSSIDI DEL NITROGENO

1. *Dell' acido nitrico.*

L' acido nitrico s' incontra assai di rado in natura, e non mai vi esiste libero. Se ne trovano quasi sempre tracce nell' acqua di pioggia di uragano, ove esso è combinato coll' ammoniaca. Il regno minerale ce l' offre in combinazione colla potassa e colla soda. La combinazione salina che produce colla potassa viene generalmente chiamata nitro, e abbonda in commercio. Siccome da questa combinazione se ne estrae l' acido, esso ritiene il nome sotto il quale lo si distingue, e il suo radicale ha ricevuto perciò il nome di nitrogeno.

La preparazione dell' acido nitrico è una operazione un poco complicata; perciocchè quest' acido non può esistere nè allo stato anidro, nè col poco di acqua che l' acido solforico necessario al di lui sviluppo può cedergli. Perciò, quando si mesce il nitro colla quantità di acido solforico esattamente richiesta per decomporlo, la quale è di parti 48,5 di acido acquoso sopra 100 di nitro, e si distilli il miscuglio, solo i due terzi del nitro vengono decom-

posti; formati un sursolfato potassico, e i due terzi dell' acido nitrico si svolgono, con tutta l' acqua dell' acido solforico; il prodotto della distillazione è senza colore o leggermente colorito in giallo. A questo punto dell' operazione la storta contiene un miscuglio fuso di bisolfato e nitrato potassici. Se si aumenta il calore all' eccesso di acido del bisolfato si combina colla potassa del nitro, e l' acido nitrico che non trova più allora acqua colla quale possa combinarsi, soggiace ad una decomposizione; si svolge gas ossigeno e si forma acido nitroso, che combinato chimicamente con una porzione di acido nitrico non decomposto, produce vapori rutilanti che l' acido già distillato condensa, prendendo esso un color rosso. Allorchè l' acido rosso comincia a svolgersi, la massa fusa nella storta diviene spumosa, e trabocca facilmente. Perciò bisogna condurre il fuoco con molta prudenza, e non aumentare il calore che quando la massa salina comincia a divenir solida. Siccome in quest' operazione svolgesi gas ossigeno, bisogna servirsi di un recipiente tubulato, munito di tubo ricurvo, come indica la tavola IV fig.I. Si fanno passare i vapori che escono dal recipiente in un fiasco contenente acqua, ove si condensano e inacidiscono l' acqua.

Per evitare, quant' è possibile, questa decomposizione dell' acido nitrico, e tuttavia ottenere un acido nitrico estremamente concentrato, si prende, preparandolo, due volte tanto acido solforico che ne abbisogna per decomporre il nitro, cioè a dire 97 parti sopra 100 di sale. Questa quantità contiene più acqua che non ne abbisogna l' acido nitrico; ma l' acido solforico forma colla potassa del nitro un bisolfato che quando non si spinge troppo il calore, ritiene l' acqua eccedente in combinazione. Siccome ciò che resta nella storta è liquido a questa temperatura, l' acido è facile a svolgersi completamente, e quando non ne passa più alla distillazione, si lasciano raffreddare i vasi.

L' acido così ottenuto non è mai scolorito, ma trae un poco al giallo a cagione di una piccola quantità di acido nitroso che

si è formato. Il suo peso specifico è 1,5033 secondo Phillips. Quello che ottiensi col metodo prima descritto, è di un rosso carico, ed ha un peso specifico di 1,55. Se si fa bollire quest'acido rosso in una storta, l'acido nitroso distilla e dopo qualche tempo non resta più nella storta che un acido nitrico acquoso e bianco. Ma, per averlo perfettamente scolorito, bisogna togliere il recipiente durante anche l'ebollizione, senza di che l'acido della storta attrae molto acido nitroso, mentre raffreddasi.

L'acido nitrico acquoso scolorito contiene 19,84 per 100 di acqua, il che è una volta e mezza altrettanto che ne abbisognerebbe acciocchè la quantità di acqua contenuta nell'acido nitrico fosse proporzionale a quella di altri acidi acquosi. Quando lo si espone qualche tempo alla luce del giorno, non tarda a colorirsi in giallo od in rosso, svolgendo gas ossigeno. Se si espone al sole un'ora, basta acciocchè questo cangiamento si operi in maniera molto sensibile. A — 40 gradi si congela. Se vi si aggiunge un poco di acqua, si congela a — 20 gradi. Messo a contatto coll'aria, sparge un fumo prodotto dall'acido che si evapora, e si condensa coll'umidità atmosferica. Entra in ebollizione ad una temperatura minore di quella a cui bolla l'acqua. Secondo Dalton l'acido rosso bolle a 80 gradi. Quando si diluisce l'acido nitrico con acqua, il suo punto di ebollizione si eleva finchè acquista un peso specifico di 1,42, e allora bolle a + 120 gradi. Se vi si aggiugne ancor acqua, il punto di ebollizione si abbassa. Si può dunque concentrare un acido allungato, poichè non lascia svolgere quasi altro che acqua finchè il suo punto di ebollizione giunga a + 120 gradi; allora stilla senza cangiamento. Si può anche, operando sopra un acido il cui peso specifico sia fra 1,5 ed 1,42 distillar prima l'acido acquoso concentrato, dopo il quale passa nella distillazione l'acido più allungato 1,42. Diluito a questo grado, contiene una combinazione determinata fra l'acido e l'acqua, risultante di 60 p. di acido e 40 di acqua, nella quale l'ossigeno dell'acido sta a quello dell'a-

cqua : : 5 : 4. Nell' acido acquoso concentrato questa proporzione è : : 5 : 1, 5, oppure : : 10 : 3.

Se non si ha bisogno di acido nitrico perfettamente concentrato, è meglio allungare l' acido solforico con uguale quantità di acqua prima della distillazione. Si ottiene in tal caso un acido scolorito e soltanto verso il fine dell'operazione si scorgono alcune tracce di decomposizione dell' acido, indicate da uno sviluppo di vapori rutilanti e di ossigeno.

Trovasi in commercio una sorta di acido nitrico diluito, che porta il nome di *acqua forte*, e che è affatto senza colore. Si trae quest' acido dal nitro mescolato con vetriolo di ferro calcinato, i quali sali cangiano i loro elementi: la potassa del nitro si combina coll' acido solforico del vetriolo da cui risulta un solfato potassico; e l' acido nitrico si combina coll' ossido ferrico, il che produce un nitrato ferrico, dal quale si può facilmente separare l' acido con una elevata temperatura. La distillazione si eseguisce in grandi storte di ghisa, rivestite internamente d' una crosta grossa di ossido rosso di ferro, affine che l' acido non le disciolga. Si riceve l' acido nitrico in gran vasi di vetro contenenti acqua. Il calore decompone una gran parte dell'acido, per lo che l'interno del vase diviene rutilante; ma il gas si discioglie poscia nell' acqua e assorbe la maggior parte del gas ossigeno sviluppatosi. L' acido ottenuto è rosso e molto concentrato; ma si diluisce con acqua prima di metterlo in commercio. Il suo peso specifico dev' essere di 1,22 ad 1, 25.

Ure diede la tavola che segue, indicante la quantità di acido anidro che contiene l' acido nitrico ordinario a differenti pesi specifici.

PESO specifico	Quantità di acido per cento	PESO specifico	Quantita di acido per cento	PESO specifico	Quantità di acido per cento
1, 5000	79, 700	1, 3783	52, 602	1, 1853	25, 524
1, 4980	78, 903	1, 3732	51, 805	1, 1770	24, 707
1, 4960	78, 106	1, 3681	51, 068	1, 1709	23, 910
1, 4940	77, 309	1, 3630	50, 211	1, 1648	23, 113
1, 4910	76, 512	1, 3579	49, 414	1, 1587	22, 316
1, 4880	75, 715	1, 3529	48, 618	1, 1526	21, 519
1, 4850	74, 918	1, 3477	47, 820	1, 1465	20, 722
1, 4820	74, 121	1, 3427	47, 023	1, 1403	19, 925
1, 4790	73, 324	1, 3376	46, 226	1, 1345	19, 128
1, 4760	72, 527	1, 3323	45, 429	1, 1286	18, 331
1, 4730	71, 730	1, 3270	44, 632	1, 1227	17, 534
1, 4700	70, 933	1, 3216	43, 835	1, 1168	16, 737
1, 4670	70, 836	1, 3163	43, 038	1, 1109	15, 940
1, 4640	69, 339	1, 3110	42, 241	1, 1051	15, 143
1, 4600	68, 542	1, 3056	41, 444	1, 0993	14, 346
1, 4570	67, 745	1, 3001	40, 647	1, 0935	13, 549
1, 4530	66, 948	1, 2947	39, 850	1, 0878	12, 752
1, 4500	66, 155	1, 2887	39, 053	1, 0821	11, 955
1, 4460	65, 354	1, 2826	33, 256	1, 0764	11, 158
1, 4424	64, 557	1, 2765	37, 459	1, 0708	10, 361
1, 4385	63, 760	1, 2705	36, 662	1, 0651	9, 564
2, 4346	62, 963	1, 2644	35, 865	1, 0595	8, 767
1, 4306	62, 166	1, 2583	35, 068	1, 0540	7, 970
1, 4269	61, 369	1, 2523	34, 271	1, 0485	7, 173
1, 4228	60, 572	1, 2462	33, 474	1, 0430	6, 376
1, 4189	59, 775	1, 2402	32, 677	1, 0375	5, 579
1, 4147	58, 978	1, 2341	31, 880	1, 0320	4, 782
1, 4107	58, 181	1, 2277	31, 083	1, 0267	3, 985
1, 4065	57, 384	1, 2212	30, 286	1, 0212	3, 188
1, 4023	56, 587	1, 2148	29, 489	1, 0159	2, 391
1, 3978	55, 790	1, 2084	28, 692	1, 0100	1, 594
1, 3945	54, 993	1, 2019	27, 895	1, 0053	0, 797
1, 3882	54, 196	1, 1958	27, 098		
1, 3833	53, 399	1, 1895	26, 301		

Se adoprasi per preparare l' acido nitrico un nitro che, prima di sottometterlo alla distillazione non sia stato diligentemente privato del sal marino che contiene, il che sarebbe sempre la maniera più economica di avere un acido nitro puro, quello che risulta dall' operazione contiene alquanto acido idro-clorico. Per depurarlo, si unisce con una dissoluzione concentrata di argento nell' acido nitrico. L' argento si combina col cloro dell' acido idro-clorico, dalla quale combinazione risulta un corpo insolubile che si precipita. Quando il liquore si è schiarito, si decanta, e si stilla di nuovo per liberarlo dal nitro argentino che si è dovuto mettervi in eccesso.

L' acido nitrico è composto di 26, 15 p. di nitrogeno e 73, 85 di ossigeno, cioè a dire 100 p. di nitrogeno vi sono combinate con 282, 409 di ossigeno; il che equivale a due volumi di gas nitrogeno e 5 volumi di gas ossigeno. La sua capacità di saturazione è di $\frac{1}{7}$ della quantità di ossigeno che contiene, ossia di 14, 77.

La maggior parte dei corpi combustibili lo decompongono; ma il carbone ed il solfo non esercitano quest' azione sopra di lui che ad una temperatura elevata. Il fosforo e quasi tutti i metalli, principalmente la limaglia di zinco, di ferro, di stagno, di rame e di varii altri lo decompongono rapidissimamente, anche con isviluppo di luce quand' è concentrato, ma più lentamente quand' è diluito. Intacca ugualmente le materie organiche sia o no concentrato. Nell' ultimo caso le converte in gran parte in acido carbonico ed in acqua: ne riscalda molte a tal grado che prendono fuoco. Per esempio, quando si uniscono insieme una dramma e mezza d' olio di sandalo e mezz' oncia di acido nitrico fumante, si manifesta un fumo rosso e denso in mezzo ad una viva offervescenza, e la massa prende fuoco spargendo grande e bella fiamma. Mezz' oncia di olio di terebintina, unito con due dramme di acido solforico concentrato, poi con mezz' oncia di acido nitrico concentrato, s' infiamma ugualmente. Se si getta un carbone acceso sull' acido nitrico concentratissimo, continua ad ardere con molta

violenza e sviluppo di vapori rutilanti. L' acido nitrico diluito converte la più parte delle materie vegetabili e animali in acidi ossalico, malico e carbonico, talvolta anche in una sorta di grasso e in acido idrocianico. Quasi tutte le sostanze animali sono tinte in giallo da esso. Si profitta di questa proprietà per imprimere certe figure gialle sulle stoffe di lana colorite, poichè l' acido nitrico distrugge il colore della stoffa, e vi sostituisce una tinta gialla.

Adoprasi anche l' acido nitrico in fumigazioni nelle malattie contagiose, soprattutto quando gli ammalati non possono sopportare il cloro. A tal effetto, si adopera il nitro polverizzato e l' acido solforico concentrato, facendo riscaldare dolcemente il miscuglio in una scodella. L' acido nitrico ha inoltre usi moltiplicatissimi non solo in chimica, ove è il dissolvente per eccellenza dei metalli, ma anche nelle arti e manifatture.

2. *Dell' acido Nitroso.*

Il fumo rosso che formasi nella preparazione dell' acido nitrico è un acido particolare contenente meno ossigeno che chiamasi *acido nitroso*. Quest' acido ha molta affinità per l' acido nitrico, col quale si combina in grande quantità, dando esso origine così all' acido rosso e fumante che porta il nome di *acidum nitroso nitricum* nella farmacopea Svedese. Non si può ottenerlo isolato che mescendo il gas ossido nitrico con un quarto del suo volume di gas ossigeno, e sottomettendo il miscuglio ad un grande freddo, sotto l' influenza del quale esso condensasi, dietro le sperienze di Dulong, in un liquido verde carico volatilissimo. Se si opera il miscuglio sul mercurio e alla temperatura ordinaria dell' atmosfera mantiensi sotto la forma di un gas rosso giallastro carico. Messo a contatto coll' aria si evapora rapidamente e produce un gas rosso. Una volta che sia mescolato con un altro gas, occorre un grado di freddo considerabilissimo per condensarlo di nuovo.

Quando si unisce quest' acido coll' acqua, si decompone in

parte, si svolge gas ossido nitrico, in mezzo ad una viva effervescenza, e formasi una combinazione di acido nitrico, di acido nitroso e di acqua. La stessa decomposizione accade quando si vuole combinarlo cogli alcali o colle terre. In generale, si decompone più facilmente che l' acido nitrico. Ne viene che un acido nitrico contenente acido nitroso, è più efficace nell' ossidare certi altri corpi che non lo è l' acido nitrico puro.

Quantunque l' acido nitroso non sia capace di combinarsi immediatamente cogli alcali e colle terre, si possono tuttavolta ottenere alcune combinazioni di questo genere per vie indirette. Così facendo roventar dolcemente il nitrato potassico o baritico, si svolge ossigeno e resta un nitrito solubile nell' acqua. Peraltro la miglior maniera di procedere è quella di disciogliere il nitrato piombico nell' acqua e farlo bollire con piombo metallico; ne risulta un sottonitrito di piombo, che si può poscia decomporre con un sursolfato, di maniera che l' acido solforico si combina coll' ossido piombico, e l' acido nitroso colla base del solfato.

L' acido nitroso è composto di 37, 11 parti di nitrogeno, e 62 89 di ossigeno, vale a dire, 100 parti di nitrogeno vi si trovano combinate con 169, 469 di ossigeno, il che equivale a 2 volumi di nitrogeno e 3 di ossigeno. La sua capacità di saturazione è di 20, 96, ossia il terzo della quantità di ossigeno che contiene.

Esso agisce, ugualmente che l' acido nitrico, sui corpi organizzati, e ingiallisce le materie animali più ancora di questo.

Combinandosi con alcuni acidi, per esempio cogli acidi solforico, nitrico, iodico.

Si ottiene la prima di queste combinazioni facendo passare insieme quattro misure di gas ossido nitrico ed una di ossigeno nell' acido solforico concentrato: l' acido nitroso è ritenuto dall' acido solforico, e si ottiene una massa cristallina composta di acido solforico acquoso e di acido nitroso. Questo composto entra in fusione ad un dolce calore, ma ritorna allo stato solido pel raffredda-

mento. Quando è fuso, il suo peso specifico, secondo Henry, è di 1,831. Allorchè si riscalda oltre i + 133 gradi, si decompone, svolgendo gas ossido nitrico, e lasciando una combinazione di acidi solforico e nitrico, dalla quale questo non può separarsi colla distillazione, probabilmente per mancanza di acqua, senza cui non può sussistere. Se si unisce questo doppio acido cristallizzato con acqua, svolgesi gas ossido nitrico, e se le si aggiugne poco a poco una maggior quantità d' acqua, vedesi comparire il fenomeno del colore ordinario all'acido nitrico rosso fumante, di cui parlerò in appresso.

È verisimile che questa combinazione non possa sussistere senz' acqua, poichè unendo il gas acido solforoso e il gas ossido nitrico sol gas ossigeno, si producono molti vapori rossi, ma il doppio acido cristallizzato non si forma che quando si aggingne un poco di acqua, dopo l' aggiunta della quale, cristallizza coll' interna parete del vetro, come il ghiaccio sulle lastre d' una finestra. Si scorge da ciò, che i gas, fino a tanto che erano anidri, non esercitavano alcuna azione gli uni sugli altri come avrebbono dovuto fare se l' acqua non fosse stata necessaria affinchè potessero combinarsi insieme.

Dietro un' analisi di Henry, tale combinazione contiene 68,4 per 100 di acido solforico anidro. Siccome l'acido vi si trova allo stato acquoso, ne segue che, se dal residuo 31,6 si sottrae 15,3 per l' acqua, rimane 16,3 per l' acido nitroso; cioè a dire, l'acido solforico vi contiene 4 volte altrettanto ossigeno che l'acido nitroso. Se ci si rappresenta questa combinazione come un composto di solfato idrico e di solfato nitroso ed acido solforico, come ugualmente ripartito fra l' acqua e l' acido nitroso, ne segue che contiene precisamente quella combinazione di acido solforico e di acqua che ha la maggiore disposizione a cristallizzare.

La combinazione dell'acido nitroso coll'acido nitrico è contenuta nell'acido nitrico rutilante e fumante. Si può separarnelo abbastanza

puro distillando un acido di colore molto carico al bagno maria, raffreddando assai il recipiente e continuando la distillazione finchè l' acido che resta nella storta diviene scolorito. L' acido che passa è di un rosso carico e l' aria del recipiente è mescolata di vapori rutilanti tanto densi ed oscuri, che ad una temperatura di + 18 gradi rendesi assolutamente opaco.

Si può anche ottenere questa combinazione decomponendo il nitrato piombico secco in una storta al calore rovente, e dirigendo le sostanze gasose che si svolgono in un piccolo recipiente, del quale si abbassa la temperatura fino a — 20 gradi. Si può anche procurarsi questa combinazione condensata, mescendo due volumi di gas ossido nitrico con un volume di gas ossigeno e facendo passare il miscuglio a traverso un tubo di vetro raffreddato a — 20 gradi. Ma è necessario in siffate sperienze di condensazione che il miscuglio non contenga menomamente altri gas, poichè diversamente l' acido volatile scappa con essi.

L' acido liquido condensato è rosso alla temperatura consueta dell' aria. Ad una più bassa temperatura, diviene di un giallo arancio: a — 10 gradi è giallo ed a — 20 più chiaro ancora od anche scolorito. Il suo peso specifico è 1,451. Bolle a + 28 gradi, ed a — 40 gradi si rappiglia in massa bianca.

L' acido nitrico lo discioglie in grande quantità, ma soltanto in proporzione determinata: la quantità eccedente si separa, secondo le sperienze di Mitscherlich, dall' acido nitrico rosso, e viene alla superficie come l' olio nell' acqua.

Questo doppio acido si decompone in parte quando vi si aggiugne l' acqua. Si svolge l' ossido nitrico sotto forma gasosa, e ne risulta che la quantità proporzionale di acido nitrico aumenta a misura che quella dell' acido nitroso diminuisce. Tuttavia l' acido nitroso non viene decomposto interamente di maniera, che l' acido nitrico diluito ordinario, che si vende in commercio sotto il nome di acqua forte, ne contiene ancora una quantità considerabile dalla

quale dipende il suo odore particolare. Si può riconoscere la sua esistenza mettendo l' acido in digestione sull' ossido piombico (litargirio) fino a perfetta saturazione; la dissoluzione diviene gialla quando contiene un nitrito piombico.

Del resto questo doppio acido ha la proprietà di cangiar di colore quando si diluisce coll' acqua, in maniera che a misura che vi si versa l' acqua, passa dal rosso al giallo, dal giallo al verde, poi all' azzurro, e divienne finalmente scolorito. Ad ogni nuova aggiunta di acqua, si svolge gas ossido nitrico, finchè il liquore interamente si scolori. Tuttavia si può mescere uoa piccola quantità di acqua col doppio acido anidro, senza che succeda sviluppo di gas.

Le opinioni sooo divise sulla composizione di questa combinazione. La più parte dei chimici la considerano come un grado particolare di ossidazione del nitrogeno. Siccome essa risulta da due volumi di gas ossido nitrico ed un volume di gas ossigeno, e che il primo contiene la metà del suo volume di gas ossigeno, ne segue che la combinazione di cui si tratta è composta di un volume di gas nitrogeno e due volumi di gas ossigeno. Essa dunque è intermedia fra l' acido nitroso e l' acido nitrico. Questi chimici la chiamano *acido nitroso* e danoo all' acido da me descritto sotto questo nome quello di *acido iponitroso*, od anche di *acido pernitroso*. Se io non adottai la loro maniera di vedere, si è perchè, giudicando dietro quanto si conosce fino al presente, l' acido di cui si tratta non può combinarsi con alcuna base nè direttamente, nè indirettamente; che, io conseguenza, esso non fornisce alcun sale, e che le basi salificabili lo decompongono mai sempre in acido nitrico, in acido nitroso, e in gas ossido nitrico. Esso non è dunque un acido particolare o distinto e non deve essere come tale ammesso nella nomenclatura. Quando trattasi del fosforo, dell' arsenico, del cloro, noi chiamiamo acidi fosforoso, arsenioso, cloroso, quelli che contengono tre volumi d' ossigeno e due volumi

di radicale : bisogna fare lo stesso riguardo al nitrogeno, se vuolsi essere conseguenti.

È evidente che il liquido ora descritto come una combinazione di acido nitrico e di acido nitroso, contiene questi acidi in una tal proporzione che tutti due contengono la stessa quantità di nitrogeno, e che l' ossigeno dell' acido nitroso sta a quello dell' acido nitrico : : 3 : 5. D'altra parte non è menn evidente che questo liquido può essere considerato come un nitrato di ossido nitrico, nel quale l'acido contiene due volte altrettanto nitrogeno e 5 volte altrettanto ossigeno che l'ossido nitrico. Si potrebbe addurre, in favore di tale ipotesi, che questa combinazione è prodotta dall' ossido nitrico e dall' acido nitrico, come lo vedremo, e ch' essa è quasi sempre ridotta in questi due corpi dall'acqua e dalle basi salificabili. È impossibile dire quale sia precisamente l' ipotesi più esatta. Io dunque indicherò la composizione di 100 parti di questa combinazione sotto ciascun dei tre punti di vista.

nitrogeno,	ossigeno.	acido nitrico.	acido nitroso.	acido nitrico.	ossido nitrico.
30,33.	69,67.	57,66.	41,34.	78,21.	21,78.

3. *Del gas ossido nitrico.*

Si ottiene il *gas ossido nitrico* (*gas nitroso*, *deutossido di azoto*) nella più parte dei casi in cui l' acido nitrico viene decomposto dai metalli o da altri corpi combustibili. Tuttavia questo gas è di raro puro; assai spesso è mescolato con gas nitrogeno, gas acido carbonico, e gas ossido nitroso.

Il metodo col qnale si ottiene più puro consiste a disciogliere il rame o il mercurio nell' acqua forte ordinaria col soccorso del calore. Si opera la soluzione in una piccola storta, che si empie quanto si può, senza che la massa possa peraltro uscirne coll' ebol-

lizione, e non si comincia a raccogliere il gas se non quando è scacciata tutta l' aria atmosferica dall' apparecchio, il che succede quando l' interno della storta non è più colorito in rosso. Bisogna raccorlo sopra acqua bollita, affin che il nitrogeno dell' aria contenuto in essa non alteri la di lui purezza.

Questo gas è senza colore. Esso non agisce suoi colori azzurri vegetali, ma tinge in giallo varie materie animali. Uccide gli animali viventi, e spegne il fuoco. Il suo peso specifico è 1,0392. L' acqua ne assorbe, secondo Henry, da 1 dieciottesimo fino ad 1 ventesimo del suo volume, quando è purgata di aria: ma quando contiene aria atmosferica, ne discioglie fino a 0,118 del suo volume. Si combina chimicamente cogli oli grassi e volatili e ne aumenta la consistenza.

La sua proprietà più osservabile consiste nel produrre, coll' ossigeno o coll' aria atmosferica, un gas rosso ch' è l' acido nitroso gaseiforme. Cento misure di gas ossido nitrico ne assorbono 25 di ossigeno per convertirsi in acido nitroso, 50 per produrre il doppio acido nitroso e nitrico, e 75 per costituire l' acido nitrico. Per qualche tempo si profittò di questa proprietà affine di farlo servire alle sperienze eudiometriche; ma si finì coll' accorgersi ch' esso forniva risultati inesatti, perchè assorbiva quantità di ossigeno differenti in proporzione delle differenze dei miscugli.

Quando si mesce il gas ossido nitrico col gas solfido idrico o col gas fosfuro triidrico, questi vengono in parte decomposti: si depone solfo o fosforo, il gas si converte in gas ossido nitroso. Ad una temperatura elevata, p. e., allorchè si fa passare a traverso un tubo di vetro rovente, questo gas non soffre alcun cangiamento. Ma se s' introducono corpi combustibili nel tubo esso si decompone, e si converte in nitrogeno. La scarica elettrica lo trasforma in gas nitrogeno ed in acido nitrico. Quando lo si unisce col gas idrogeno, e si espone il miscuglio all' azione del platino spugnoso, recentemente calcinato, si converte poco a poco

in acqua ed in ammoniaca; il che accade perchè l'idrogeno, il quale si combina coi due elementi dal gas, produce acqua colle une e ammoniaca coll'altro. Unito con gas idrogeno è infiammato, brucia con fiamma verde. Unito col solfido carbonico gasoso produce grande e bella fiamma brillante e verdastra, che per lo splendore somiglia a quella dello zinco in combustione. Un miscuglio di 4 parti di ammoniaca gasosa, e 5 di gas ossido nitrico, può essere infiammato dalla scintilla elettrica, e brucia con detonazione. Il fosforo infiammato e il carbone assai rosso, introdotti nel gas ossido nitrico, vi bruciano collo stesso splendore come nel gas ossigeno: al contrario il solfo acceso vi si spegne. Il piroforo (composto di solfo di potassio, di carbone e di allumina ch'è atto a infiammarsi spontaneamente) s'infiamma in questo gas e brucia con bella fiamma risplendente.

Il gas ossido nitrico è assorbito dall'acido nitrico concentrato cui colora in verde od in rosso, secondo la quantità di quest'ultimo. Dietro Priestley, 100 parti di acido nitrico della densità 1, 4, possono assorbire 90 p., in peso, di gas ossido nitrico. Se si fa passar il gas ossigeno attraverso quest'acido rosso, si colora poco a poco combinandosi coll'ossigeno. Il gas ossido nitrico si combina facilissimamente e in grande abbondanza, con una soluzione di solfato o di cloruro ferroso; il liquido che ne risulta è presso che nero ed opaco. Questo gas viene anche assorbito dalle dissoluzioni dei sali di stagno. Si può procacciarsene coll'ebollizione; ma in tal caso soggiace ad una decomposizione parziale, svolge alquanto gas nitrogeno, e colora i sali di ferro in rosso, vale a dire, converte una parte del loro ossido ferroso in ossido ferrico. Questa dissoluzione assorbe l'ossigeno dell'aria, per cui risulta acido nitrico, e il liquore diviene rosso nel tempo medesimo che diviene trasparente. Venne anche usato nelle sperienze eudiometriche; ma offre una proporzione di nitrogeno nell'aria troppo considerabile, imperciocchè il gas ossido nitrico si decompone poco a poco.

Allorchè si fa roventare il nitro in un crogiuolo d' argento, si svolge gas ossigeno, e si forma un nitrito potassico. Ma se si prolunga maggiormente la calcinazione, anche l' acido nitroso si decompone, e finisce col rimanere una massa salina, solubile nell' acqua, di sapor acre e bruciante, la quale è una combinazione di ossido nitrico colla potassa, e da cui si può svolgere l' ossido nitrico col mezzo degli acidi. Io ne parlerò con maggior estensione all' articolo dei sali di potassio.

Il gas ossido nitrico può anche entrare in combinazione con altre basi, e allora fa l' uffizio di un ossido elettro-negativo, cioè a dire di un acido. Soltanto non si possono produrre queste combinazioni in una maniera diretta.

Quest' ossido è composto di 46, 95 p. di nitrogeno, e 53, 05 di ossigeno, cioè a dire di 100 p. del primo, e 112, 992 del secondo: il che equivale a volumi uguali dell' uno e dell' altro che sonosi combinati senza condensazione. Il gas contiene in conseguenza un mezzo volume di ciascuna. La sua capacità di saturazione è 26, 52, cioè a dire uguale alla metà dell' ossigeno ch' esso contiene.

4. *Del gas ossido nitrico.*

Allorchè si sottrae dal gas ossido nitrico una parte del suo ossigeno, convertesi in un altro gas, *l' ossido nitroso* (*gas ossido nitroso, protossido di azoto*), il quale differisce essenzialissimamente dal gas ossido nitrico. Lo si ottiene rinchiudendo il gas ossido nitrico sopra una soluzione di solfito potassico o sopra un miscuglio di solfo, limaglia di ferro ed acqua, o infine sopra la limaglia di ferro umida: il gas ossido nitrico abbandona una parte del suo ossigeno a questi corpi, e perde la metà del suo volume.

Si può anche ottenere il gas ossido nitroso, disciogliendo il ferro, lo zinco nell' acido nitrico moltissimo diluito, oppure trasformando lentamente l'alcoole in etere col mezzo dell'acido nitrico o finalmente mescendo il gas ossido nitrico, col gas fosforo triidico, o facendo-

lo passare sul ferro o sul nitro roventati al fuoco. Ma il miglior metodo è quello di prepararlo col nitrato ammonico; questo sale, di cui parlerò in progresso, dev' essere a tale oggetto preparato con acido nitrico esente di acido idroclorico; e allorchè adoprasi l' acqua forte ordinaria bisogna cominciar dal versarvi una soluzione di nitrato argentico, finchè non si veda più comparire precipitato, vale a dire che l' acido idroclorico sia decomposto dall' ossido argentico e separato allo stato di cloruro argentico; si decompone poscia il nitrato argentico, in eccesso rimasto nella soluzione, mediante il carbonato ammonico, si feltra il liquore, lo si evapora per farlo cristallizzare: e si ottiene il nitrato ammonico. Questo sale si introduce in una storta guernita di un tubo proprio a condurre il gas (figura 1. tavola III), e si riscalda alla fiamma di una lampana o sopra alcuni carboni. Comincia dal fondersi, poi entra in ebollizione, e il gas si svolge in grande quantità. Se appaiono vapori bianchi nella storta, il calore è troppo forte, e una parte del sale si sublima in questa decomposizione, l' idrogeno dell' ammoniaca si combina coll' ossigeno dell' acido nitrico, produce acqua, e il suo nitrogeno si combina col gas ossido nitrico (il quale senza ciò si formerebbe per la decomposizione dell' acido), e dà origine all' ossido nitroso. Si riceve questo gas sopra una soluzione saturata di sal marino nell' acqua. L' acqua pura assorbirebbe una parte del gas per cui si avrebbe una perdita considerabile. Se si prepara il gas con un nitro ammonico impuro, contenente acido idroclorico, si produca fin da principio una certa quantità di cloro, il quale si mesce col gas, e non si può privarnelo col mezzo dell' acqua, poichè amendue sono all' incirca ugualmente solubili in questo liquido. Bisogna adunque, in tal caso, lavare il gas con una soluzione di potassa caustica o con acqua di calce. Un altro genere d' impurezza del gas può provenire dall' aver troppo spinto il fuoco, preparandolo col nitrato ammonico in tal caso si svolge una certa quantità

di ammoniaca non decomposta, e l' acido nitrico non è ridotto che in gas ossido nitrico, il quale si mesce coll'ossido nitroso, ma si può privarnelo pressochè intieramente col mezzo di una soluzione di vetriolo di ferro.

Il gas ossido nitroso venne scoperto nel 1776 da Priestley. Davy scoprì nel 1800 la sua azione sulla respirazione, e riconobbe le proprietà che lo rendono tanto considerabile. Finalmente Faraday dimostrò nel 1823 che si può condensarlo e ridurlo allo stato liquido con una forte compressione. Si procede a tale oggetto nel modo stesso che per la condensazione del gas cianogeno, colla differenza che s' introduce il nitrato ammonico nel tubo, e ch' è necessario impiegare un tubo molto più forte. Riscaldasi l' estremità di questo tubo contenente il sale, e l' altra estremità si raffredda nel tempo stesso. Il calore decompone il nitrato, e si riuniscono nella porzione raffreddata due liquidi, di cui l' inferiore è una soluzione concentrata di ossido nitroso nell' acqua, ed il superiore è lo stesso ossido nitroso condensato. Alla temperatura di + 7 gradi questo gas esige una pressione di 50 atmosfere; in maniera che i tubi nei quali si fa l' esperienza sono molto soggetti a rompersi, e in conseguenza l' esperimento dimanda molte precauzioni. In tale stato l' ossido nitroso è un liquido senza colore e scorrevolissimo, che rifrange la luce meno di qualunque altro liquido conosciuto. Esso conserva la sua liquidità anche ad un freddo di — 23 gradi. Allorchè si riscalda l' estremità del tubo che lo contiene fino a + 10 gradi, e raffreddasi l' altra estremità fino a — 18 gradi, esso entra in ebollizione, e si distilla nell'estremità fredda. Se si frange il tubo, si converte in gas con esplosione.

Allo stato gasoso l' ossido nitroso è senza colore e senza odore. Esso è più pesante che l' aria atmosferica: il suo peso specifico sta a quello dell' aria : : 1,527 : 1,000. L' acqua lo dicioglie e ne assorbe i $\frac{1}{4}$ del suo volume; essa acquista così un debole sapore dolciastro, ed un leggero odore che non è disaggradevole.

L' alcool ne assorbe poco più di una volta e mezza il proprio volume.

Non prova alcuna alterazione per parte del gas ossido nitrico, e non viene disciolto com' esso dai sali di ossido ferroso: mescolato col gas idrogeno e infiammato brucia con una forte detonazione. Se si unisce il gas ossido nitroso puro col gas fosfuro triidrico, non soggiace ad alcun cangiamento, ma se apresi il fiasco contenente il miscuglio, questo prende fuoco e brucia detonando. Tale fenomeno dipende da ciò che il gas fosfuro triidrico non può infiammarsi per sè stesso nel gas ossido nitroso, ma quando il miscuglio entra a contatto coll' aria, s' infiamma all' orificio del fiasco, e brucia poi istantaneamente nel fiasco medesimo a spese dell' ossido nitroso. L'esperienza è bella e facile a eseguirsi senza che abbiasi a temere la rottura del vase, soprattutto quando si opera con un fiasco la cui capacità non ecceda due o tre pollici cubici.

Una facelletta infiammata, immersa in questo gas, vi brucia cogli stessi fenomeni come nel gas ossigeno, e un' altra facelletta che solo ha la brace vi si infiamma con violenza. Il solfo acceso se brucia con debole fiamma, vi si spegne affatto; quello che brucia, con una fiamma viva, o in cui siavi alla superficie un piccolo pezzetto di legno infiammato com' esso, continua a bruciare non già con fiamma di un azzurro chiaro come nel gas ossigeno, ma con fiamma d' un rosso giallastro tinta in rosa sugli orli. Il fosforo acceso introdotto in tale gas brucia cogli stessi fenomeni che nel gas ossigeno, ma questo corpo non vi si può accendere nè men quando si tocchi con corpi riscaldati roventi, a meno che il gas non contenga aria atmosferica: nel qual caso il fosforo prende fuoco con molta facilità. Il carbone e il ferro vi bruciano come nel gas ossigeno. In generale però i corpi esigono, per prender fuoco in questo gas, un grado di calore superiore a quello lor necessario per infiammarsi nel gas ossigeno.

Gli animali e gli uomini che respirano questo gas provano un

sapore dolciastro, particolare e aggradevole, che sembra riempiere tutt' i polmoni. Quando è esente d' aria atmosferica, e che prima di respirarlo si abbiano ben vuotati i polmoni di aria, si cade in una sorta di piacevole ebbrezza, che dura uno o due minuti, e sparisce senza lasciare conseguenze sinistre. La sperienza si fa col mezzo di una borsa di pelle da battiloro, guernita di un tubo assai largo, che si tiene nella bocca e pel quale si inspira e si espira successivamente il gas tenendosi le narici otturate. Il volume del gas diminuisce rapidamente in questa operazione, e di tre a quattro pinte non ne restano che alcuni pollici cubici dopo un minuto. L' ebbrezza può condurre fino alla perdita dei sensi, allorchè si prolunga molto la ispirazione. Del resto non si è osservato che il gas eserciti alcuna influenza funesta sulla salute, e gli inconvenienti che alcuni sperimentatori provarono per esso, dipendevano dal cloro che vi si trovava mescolato allorchè erasi adoperato un sale impuro per prepararlo, oppure dal gas ossido nitrico, che vi si può trovar parimente, sia per effetto di un calor troppo forte nella sua preparazione, sia perchè il sal contenesse nitrato argentico o rameico. In tutti i casi, conviene prima di cominciare le sperienze inspiratorie, introdurre una piccola quantità di questo gas nel polmone affine di assicurarsi se sia spoglio di cloro o di gas ossido nitrico, la cui esistenza si scopre immantinente per un sentimento disaggradevole di asprezza od anche di soffocazione nella trachea arteria. In generale, devesi ammettere per principio che non bisogna mai respirare un gas che non sia puro dalla sua origine, mentre non si può esser mai certi di purificarlo quanto basta coi lavacri per esser possibile di respirarlo senza inconveniente. La proprietà ch' esso ha di cagionare l' ebbrezza gli fece imporre il nome di *gas esilarante*. Esso viene disciolto dal sangue, al quale comunica un color porporino. Una piccola quantità di questo gas è decomposta nella respirazione: un animale tenutovi rinchiuso muore per gli effetti prolungati dell' ebbrezza.

Risulta dalle sperienze di Davy che il gas ossido nitroso può combinarsi cogli alcali fissi, e produrre così alcuni sali particolari che hanno un sapor proprio, acre, bruciante, alcalino. Siffatte combinazioni non possono essere ottenute che introducendo un miscuglio di alcali caustico e di solfito alcalino nel gas ossido nitrico: questo abbandona il suo ossigeno all' acido solforoso, e il gas ossido nitroso allo stesso momento della sua produzione si combina coll' alcali libero. Ma la combinazione non può operarsi in maniera diretta, e una soluzione alcalina caustica non assorbe questo gas maggiormente che l' acqua pura. Tali combinazioni cristallizzano, e vengono decomposte dagli acidi più deboli, anche dall' acido carbonico dell' aria, il quale ne svolge l' ossido nitroso. Esse detonano debolmente coi corpi combustibili e sono d' altronde poco conosciute. Facendo roventare il nitrato baritico, si forma una combinazione di barite e di gas ossido nitroso che venne presa per un surrossido baritico, o che un fuoco più forte può decomporre.

L' ossido nitroso è composto di 63,9 parti di nitrogeno e 36, 1 di ossigeno, oppure di 100 p. del primo e 56,494 del secondo, il che equivale a 2 volumi di nitrogeno ed 1 di ossigeno, i quali al momento della combinazione si sono ridotti da 3 a 2 volumi per la condensazione: in maniera che il gas contiene la metà del suo volume di gas ossigeno, ed un volume uguale al proprio di gas nitrogeno. La sua capacità di saturazione è uguale alla quantità di ossigeno ch' esso contiene.

La composizione degli ossidi di nitrogeno è stata riconosciuta da Gay-Lussac, ed essa gli ha servito a porre in evidenza la bella legge da lui scoperta della proporzione relativa dei volumi dei corpi semplici gasiformi nei gas composti. La maniera più sicura di conoscere la composizione dei due acidi consiste a decomporre i loro sali ammonici colla distillazione secca. Il nitrato ammonico si converte in gas ossido nitroso ed in acqua, e il nitrito ammonico in gas nitrogeno e in acqua, il che non può conciliarsi

con alcun altro modo di composizione fuorchè con quello sopra citato. In conseguenza, il gas nitrogeno può combinarsi con una metà, 1, 1, $\frac{1}{2}$, 2 $\frac{1}{2}$, volumi di gas ossigeno; oppure, se raddoppiamo i volumi, 2 volumi di gas nitrogeno si combinano con 1, 2, 3 e 5 volumi di gas ossigeno. Il grado che qui manca, quello cioè di 2 volumi con 4, esiste nella combinazione dell'acido nitrico coll'acido nitroso.

III. DEGLI ACIDI E DEGLI OSSIDI DEL FOSFORO.

1. *Dell' acido fosforico.*

L'acido fosforico incontrasi a piccole quantità nella natura e sempre combinato con basi. Nelle ossa degli animali lo si trova più abbondantemente allo stato di fosfato calcico.

Il fosforo può bruciare a due temperature differenti e produrre a tal modo due acidi ugualmente diversi. Quando si accende nel gas ossigeno secco o nell'aria atmosferica e che brucia con una fiamma brillante, diffonde un denso fumo che si può raccogliere in vasi chiusi. Questo fumo deponesi in fiocchi bianchi e leggeri, che, quando cadono nell'acqua, si riscaldano, e producono un fischio simile a quello che cagionerebbe un ferro rovente immerso nel liquido. Questi fiocchi sono *acido-fosforico anidro*. Ma per raccogliere tutto l'acido fosforico prodotto dalla combustione, occorre un apparecchio un poco complicato che rende più difficile l'operazione. Tuttavolta, se si trascura una piccola perdita, e non si faccia caso di una totale privazione dell'acqua, può adoperarsi un metodo molto semplice il quale consiste a porre alcuni grani di fosforo secco in una piccola tazza di porcellana posta sopra un gran piatto della stessa materia, infiammarli, e porvi sopra una campana, la cui capacità sia di due o trecento pollici cubici. Terminata la combustione, trovasi il piatto coperto di una massa lanugiosa di acido fosforico anidro della quale si può, se si crede, aumentare la quan-

tità, bruciando nuovo fosforo sotto la campana, dopo averla sollevata, affinchè l' aria alterata che essa rinchiude ne esca e vi sottentri l' aria pura. Allorchè si versa una porzione d' acqua su quest' acido per trasformarlo in acido acquoso, non si discioglie prontamente, ma nuota nel liquido sotto forma di fiocchi trasparenti la cui quantità diminuisce poco a poco, e a tal modo discioglіesi completamente in meno d' un' ora. Secondo Rose, si ottiene l' acido fosforico anidro in istato di fusione, e simile ad un limpido vetro, riscaldando dolcemente in una storta l' acido fosforoso acqueo estremamente concentrato. L' acqua si decompone, si svolge un gas fosfuro diidrico e formasi l' acido fosforico. Ma non bisogna spingere il calore fino al punto che il vetro della storta venga intaccato dall' acido.

In più modi si può ottenere l' acido fosforico allo stato acquoso. Il migliore ed il più facile consiste nel far bollire dolcemente una parte di fosforo con dodici parti di acido nitrico puro diluito (risultante, per esempio, da un miscuglio di quattro parti di acido fumante ed otto di acqua). Il fosforo si ossida a spese dell' acido, e si svolge grande quantità di gas ossido nitrico. Meglio è servirsi in questa operazione di una storta guernita d' un recipiente tubulato, affine di raccogliere l' acido che scappa nel tempo stesso col gas. Dappoichè il fosforo disparve si continua la distillazione finchè non passa più acido nitrico. L' acido fosforico resta allor nella storta sotto forma di un liquido sciropposo e senza colore. Contiene anche molta acqua e un poco di acido nitrico, del quale si può spogliarlo facendolo riscaldare in un crogiuolo di platino. Così trattato, si fonde e diviene scorrevole come un olio; ma pel raffreddamento si rappiglia in un corpo trasparente, che è l'*acido fosforico acquoso*. L' acido fosforico ritiene l'acqua con molta forza. Dopo essere stato evaporato finchè comincia a roventarsi, durante la quale operazione fuma costantemente ogni volta che si solleva il coperchio del crogiuolo, perchè si volatilizza in parte, esso contiene tuttavia tanta acqua che dopo essersi raffreddato è molle e viscoso come la te-

rebentina. Se si continua a farlo roventare, perde poco a poco la sua acqua, finchè forma, dopo il raffreddamento, una massa simile al vetro.

Si può estrarre l' acido fosforico dagli ossi e dall' urina.

La terra degli ossi è quattro quinti composta di fosfato calcico. Se ne ritrae l' acido fosfórico col metodo seguente. Si calcinano le ossa a bianchezza e si trattano coll' acido nitrico finchè questo non disciolga più nulla. Allora si feltra il liquore, si diluisce con acqua, e vi si versa una soluzione di acetato o di nitrato piombico, finchè il miscuglio abbia acquistato un sapore zuccherino. Quando adoprasi l' acetato piombico nella precipitazione, il precipitato contiene talvolta piccola quantità di fosfato calcico, il quale peraltro è facilissimo decomporre, aggiungendo al miscuglio un leggiero eccesso di acetato piombico con cui si lascia in digestione alcune ore. L' acido fosforico si unisce al piombo, e forma un sale insolubile nell' acqua, che si precipita, mentre la calce combinatasi coll' acido nitrico o acetico resta in dissoluzione. Il precipitato ottenuto si pone sopra un feltro, si lava ben bene con acqua bollente, si disecca e si calcina fino al rosso per ispogliarlo delle materie combustibili che potrebbe contenere. Si decompone poi il fosfato piombico facendolo digerire nell' acido solforico allungato, il quale s' impadronisce dell' ossido di piombo e produce un solfato piombico insolubile: d'altro canto l'acido fosforico, reso libero, si discioglie nell' acqua contenuta nell'acido solforico diluito. Cento parti di fosfato piombico calcinato ne esigono 33,25 di acido solforico della densità 1,85, diluito con 12 a 16 parti di acqua. L'acido ottenuto si feltra e si evapora a consistenza di sciloppo; poi lo si fa roventare in un crogiuolo di platino per isbarazzarlo dall' acqua e dall' acido solforico in eccesso. Se si scuopre che contenga ancor piombo lo si fa attraversare da una corrente di gas solfido idrico prima di evaporarlo; oppure, quando è ridotto a consistenza sciropposa, lo si discioglie nell' alcoole pel qual mezzo si precipita il sale di piombo.

Un' altra maniera di preparare quest' acido per i bisogni della medicina, è far digerire una parte di ossi calcinati in due terze parti del loro peso di acido solforico concentrato e già diluito con 10 parti di acqua. Ottiensi così un solfato calcico, il quale resta per la più parte indisciolto, e una dissoluzione di sursolfato calcico, il quale si separa dalla materia non disciolta colla feltrazione. Il liquore si unisce con ammoniaca caustica, la quale precipita un sotto fosfato calcico, e si combina coll' acido fosforico in eccesso producendo un fosfato ammonico che resta in dissoluzione. Si evapora poi il liquore, si feltra di tempo in tempo, per separarlo dal solfato calcico che si va precipitando, si disecca il sale, e lo si fa soggiacere ad una fusione ignea con precauzione in un crogiuolo di platino; l' ammoniaca si svolge gonfiando la massa e l' acido rimane puro.

Si può estrarre l' acido fosforico dall' urina, versando in essa l' acetato piombico finchè non producasi più precipitato. Questo, che consiste in solfato, cloruro, e fosfato piombico, si lava, si calcina e si decompone coll' acido solforico.

Si può anche decomporre il surfosfato calcico facendolo evaporare fino a consistenza di sciroppo poco denso, e versandovi poi l' acido solforico diluito coll' alcoole, finchè il liquore, che si lascia in digestione per qualche tempo contenga un leggero eccesso di acido solforico: allora si getta la massa sopra un feltro e si spreme; si ritrae l' alcoole dal liquido colla distillazione in una storta guernita di un recipiente, poi si evapora l' acido liquido in un crogiuolo di platino, finchè l' eccesso d' acido solforico siasi dissipato.

L' acido fosforico acquoso è pochissimo volatile. Tuttavia non si può considerarlo come assolutamente fisso, poichè riscaldato fino al rosso, a contatto dell'aria, si evapora poco a poco. L'acido fosforico fuso somiglia al vetro. Quando è puro, si discioglie poco a poco nell'acqua. La soluzione è sovente accompagnata da un continuo schioppettio della parte non disciolta che proviene probabilmente dalla rottura violenta delle parti vetrificate. Se al contrario, l' acido contiene una

piccola quantità di calce o di altre sostanze straniere, esso diviene o totalmente insolubile nell' acqua dopo essere stato verificato, od almeno non vi si discioglie che assai lentamente. La sua soluzione ha un sapore aggradevole e molto acido; e quando è concentratissima e si abbandona a sè stessa, se ne ottengono talvolta sotto l' influenza del freddo, alcuni cristalli che sono prismi rombiodali quasi rettangolari terminati da piramidi a quattro faccie o da tavole appiattite a sei piani, che sono deliquescenti all' aria. L' acido fosforico vetrificato attrae parimente l' umidità atmosferica con lentezza. Le opinioni sono divise relativamente alla quantità di acqua che quest' acido fuso contiene. Dulong vi trovò un venti per cento di acqua mentre Rose non ve ne riconobbe che 9, 44. Nè l' una nè l' altra di queste quantità si accorda colla capacità di saturazione dell' acido, e sembrano indicare che l' acqua diminuisca di più in più nella evaporazione dell' acido.

L' acido fosforico acquista per l' azione del calor rovente, alcune proprietà che si manifestano principalmente in ciò che la sua dissoluzione nell' acqua preparata da poco precipita l' abumina, e precipita, da una soluzione di nitrato argentico, un fosfato argentico neutro e bianco. Se l' acido è disciolto da qualche tempo non precipita più l' albumina, e produce nel nitrato argentico un precipitato giallo, che è un sottosale. Non è facile concepire in che consista questo cangiamento; poichè accade anche quando si fa roventare l' acido fosforico in combinazione colla soda, come farò vedere trattando del fosfato sodico. Non sembra che ciò dipenda dalla presenza di una sostanza straniera. L' acido che non precipita più l' albumina, riacquista questa proprietà facendolo evaporare, arroventare e ridiscogliere, ed esso anche produce ugualmente come prima un precipitato bianco nel sale d' argento. L' acido fosforico è uno degli acidi più forti che si conoscano. Per via umida, cioè a dire allo stato di dissoluzione, è inferiore agli acidi solforico, nitrico e idroclorico; ma a un' alta temperatura, gli scaccia dalle loro combinazioni,

poichè essendo fisso può agire continuamente con tutta la propria massa mentre le porzioni degli altri acidi che discaccia, si volatilizzano immantinente. Non si discioglie soltanto nell' acqua ma anche nell' alcoole. Il carbone ed i metalli lo decompongono a una alta temperatura.

Quest' acido è composto di 43, 96 parti di fosforo e 56, 04 di ossigeno, oppure di 100 del primo e 127, 479 del secondo; il che equivale, come nell' acido nitrico e nell' acido iposolforico, a due volumi di fosforo gasoso per cinque volumi di gas ossigeno. La sua capacità di saturazione è 22, 42. Differisce dagli altri acidi in ciò ch' esso non produce sali neutri cristallizzabili cogli alcali, e che i fosfati alcalini cristallizzati contengono mai sempre un eccesso o di acido o di base. Nel primo caso l' acido contiene cinque volte, e nel secondo due volte e mezzo altrettanto ossigeno che ne contiene l' alcali. L' ultima proporzione è quella che incontrasi ordinariamente.

L' acido fosforico è impiegato in medicina ad uso interno.

2. *Dell' acido fosforoso.*

Allorchè si espone il fosforo all' aria libera, ad una temperatura che non oltrepassi + 20 gradi, esso diffonde una luce pallida e debole, ed esala un fumo bianco, di odore agliaceo che attrae l' umidità atmosferica, si condensa con essa, e produce un acido liquido debole, distinto sotto il nome di *acido fosforoso*.

Si ottiene quest' acido allo stato anidro bruciando il fosforo nell' aria, in maniera di non permettere che un accesso imperfetto all' ossigeno. Il metodo per riuscirvi è assai semplice. Si prende un tubo di vetro lungo 10 pollici, e il cui diametro interno sia di circa mezzo pollice; si fa fondere ad una delle sue estremità di maniera che non resti più che un foro della grandezza di una grossa spilla; e ad un pollice o a mezzo di distanza da questa estremità,

si ricurva il tubo ad angolo ottuso; poi vi s' introduce un pezzetto di fosforo che si spinge fino alla piccola apertura e si riscalda finchè s' infiamma; esso brucia allora con una fiamma verdastra, poco splendente, e l' acido fosforoso formatosi, trascinato sotto forma di fumo dalla leggiera corrente di aria, si condensa nella porzione ascendente del tubo di vetro, in una polvere bianca, che nulla ha assolutamente di cristallino. Bisogna di tempo in tempo riscaldare di nuovo il fosforo inferiormente, ma con precauzione, acciocchè non si volatilizzi in parte, il che accade assai facilmente. In questo stato, l' acido fosforoso è volatile, e può sublimarsi da un punto all' altro del tubo. A contatto coll' aria, s' infiamma pel calore prodotto dalla condensazione dell' acqua, e si converte in acido fosforico È solubilissimo nell' acqua e quando contiene acido fosforico, questo rimane ancor qualche tempo in fiocchi translucidi, senza disciorsi.

Per ottenere l' *acido fosforoso acquoso* si mesce il clorido fosforoso coll' acqua. Infatti, quando si versa una piccola quantità di acqua sul clorido fosforoso, si svolge l' acido idroclorico, sotto forma di gas mentre la massa si riscalda. La maniera più comoda di condurre questa operazione consiste, secondo Droquet, a rinchiudere il fosforo in un vase cilindrico stretto, farlo fondere nell' acqua calda, poi attraversare mediante un tubo di vetro immersovi, da una corrente di gas cloro. Il cloro si unisce al fosforo, con isviluppo di luce, e il miscuglio si riscalda considerabilmente. Il gas cloro è assorbito istantaneamente dal fosforo, e quando disparve tanto fosforo che il cloro gasoso entri a contatto col liquido formatosi, bisogna arrestare l' operazione, poichè il cloro produce con questo liquido acido fosforico e acido idroclorico. In tale operazione, il fosforo si combina col cloro, e forma un clorido fosforoso, che l' acqua discioglie e poi decompone. Allorchè il liquore è raffreddato in modo che il fosforo non sia più liquido, lo si decanta, se ne separa l' acido idroclorico colla distilla-

zione in una storta di vetro, l' acido fosforoso rimane sotto forma di un liquido denso il quale, evaporato lentamente, produce alcuni cristalli parallelipipedi trasparenti, che sono acido fosforoso acquoso con acqua di cristallizzazione. È meglio compire l' evaporazione sotto il recipiente della macchina pneumatica, nel quale si sieno posti alquanti pezzi di idrato potassico, per assorbir l' acqua e l' acido idroclorico. All' aria libera una parte dell' acido fosforoso si ossida mai sempre durante l' evaporazione. Quando si riscaldano i cristalli di quest' acido, essi si fondono nella propria acqua di cristallizzazione, e cominciano poi a decomporsi: l' acido fosforoso si converte in fosforo e in acido fosforico; ma il fosforo al momento in cui divien libero, decompone una certa quantità di acqua cogli elementi della quale produce da una parte acido fosforico, dall' altra gas fosfuro diidrico, di cui le bolle vengono alla superficie del liquido, e s' infiammano dacchè giungono a contatto coll' aria: verso la fine, può anche la intera massa prender fuoco e infiammarsi. All' aria libera, l' acido fosforoso acquoso si ossida lentissimamente e si converte in acido fosforico; quest' ossidazione accade tanto più rapidamente quanto più l' acido è diluito. Perciò bisogna concentrarlo più che si può e tenerlo in fiaschi otturati per conservarlo. Col tempo, più non rimane che acido fosforico.

Allorchè si unisce l' acido fosforoso cogli ossidi, o coi sali metallici che facilmente abbandonano il proprio ossigeno, come per esempio quelli di mercurio, si converte in acido fosforico, a spese dell' ossigeno e del sale, e il metallo trovasi ripristinato. Questo cangiamento accade spesso in una maniera istantanea col soccorso del calore. Se si fanno disciogliere i metalli ossidabilissimi, come il ferro e lo zinco nell' acido fosforoso, si svolge un gas fosfuro triidrico, e la soluzione contiene un fosfato metallico.

L' acido fosforoso è composto di 56, 67 parti di fosforo e 43, 33 di ossigeno ossia 100 del primo e 76, 460 del secondo, il che equi-

vale a due volumi di fosforo gasiforme e tre di gas ossigeno, composizione esattamente analoga a quella dell'acido nitroso.

La capacità di saturazione dell' acido fosforoso è 28, 889, cioè a dire la base dalla quale viene saturato contiene due terzi dell'ossigeno che entra nella sua composizione. Questo è uno degli acidi più deboli conosciuti.

Humphry Davy è il primo che ci abbia fatto conoscere l'acido fosforoso anidro e la preparazione dell' acido acquoso cristallizzato. Prima di lui, si usava il seguente metodo per ottenere quest' acido: si ponevano bastoncelli di fosforo in un imbuto di vetro, in maniera che non si toccassero l' uno l' altro, il che gli avrebbe esposti ad accendersi; s' introduceva l' imbuto nel collo di una bottiglia, e ponevasi l' apparecchio in una cantina, o in altro luogo umido, preservato dalla polvere. Il fosforo si ossidava lentamente a spese dell'aria, e passava allo stato di acido fosforoso, che condensava l' umidità atmosferica, colla quale esso formava un liquore acido, le cui goccie cadevano poco a poco nella bottiglia. Questo liquore da principio non è che acido fosforoso; ma siccome rimane a contatto coll' aria, esso convertesi parzialmente in acido fosforico, di maniera che alla fine diviene un miscuglio dei due acidi. Dietro l' esperienze di Thenard, e anche dietro quelle di Dulong, l'ossidazione sembra arrestarsi un certo tratto prima che il fosforo sia convertito completamente in acido fosforico. Thenard ha trovato che 100 parti di fosforo a questo modo assorbono 110,39 parti di ossigeno e Dulong 109. Si diede a questo liquore acido il nome di *acido ipofosforico*, *acido fosfatico*. Ma esso non costituisce già un acido particolare, e non è che una combinazione di acido fosforico coll'acido fosforoso, la quale non avviene nemmeno, come la combinazione corrispondente dei due acidi del nitrogeno, in una tale proporzione che si possa riguardarla come composta di due volumi di fosforo e quattro di ossigeno; imperciocchè, in tal caso, il fosforo dovrebbe avere assorbito tutto al più 102 parti di ossigeno. Il risultato di

Thènard si accorda esattamente con un tale rapporto che l' acido fosforico vi conterrebbe due volte altrettanto fosforo che l' acido fosforoso, il che corrisponde in peso a $\frac{1}{4}$ del primo e $\frac{1}{4}$ del secondo. Le basi salificabili, saturate con questo liquore, producono un miscuglio di fosfato e di fosfito.

3. *Dell' acido ipofosforoso.*

Dulong ha scoperto che il fosforo può formare un terzo acido, contenente ancor meno ossigeno del fosforoso, cui egli diede il nome di *acido ipofosforoso*. Prima di tale scoperta non si conoscevano più di due acidi prodotti da un medesimo radicale, e facilmente si distinguevano l' uno dall' altro col mezzo delle terminazioni in *ico* ed in *oso* adottate nella riforma della nomenclatura chimica. Non si sospettava allora l'esistenza di un terzo grado di acidificazione. Invece di conformarsi al principio della nomenclatura, e formare il nome del nuovo acido dando una terza terminazione a quello del radicale, Dulong immaginò di aggiungere la proposizione greca *ipo* (sotto) innanzi al nome già conosciuto, e questa nomenclatura fu consecrata poi nella scienza dall' uso che ne fece Gay-Lussac, allorchè egli scoprì i due nuovi acidi del solfo.

Si ottiene l'acido ipofosforoso, lasciando il fosfuro di bario digerire nell' acqua; una parte del fosforo si ossida a spese dell' acqua e dà origine all' acido che si vuole ottenere, mentre l'altra produce un gas fosfuro triidrico combinandosi coll' idrogeno dell' acqua. L'acido si combina colla barite, dal che risulta un sale solubilissimo nell' acqua. Dopo avere feltrato il liquore, per separarlo dal residuo indisciolto, si può facilmente precipitar la barite col mezzo dell' acido solforico diluito: l' acido rimane nella dissoluzione e si può evaporandolo con precauzione, concentrarlo fino a consistenza di sciroppo poco denso; ma invano si cercherebbe ottenerne cristalli. Se si tenta di espellere tutta l' acqua con un calore più

forte, l'acido si decompone, esala un gas fosfuro diidrico, abbandona alquanto fosforo ripristinato, e si converte in acido fosforico. La sua dissoluzione nell'acqua ha un sapore mordace e molto acido. Si combina cogli alcali, colle terre e cogli ossidi metallici, producendo alcuni sali che si fanno generalmente distinguere per la loro grande solubilità; di maniera che i corpi stessi che formano sali poco solubili cogli altri due acidi del fosforo, ne producono di solubilissimi con esso.

La composizione esatta di quest'acido venne determinata da Rose. È composto di 79,69 parti di fosforo e 20,31 di ossigeno, ossia 100 del primo e 25,486 del secondo; il che equivale a due volumi di fosforo gasiforme e un volume di gas ossigeno. La sua capacità di saturazione è uguale alla quantità di ossigeno ch'esso contiene.

4. *Degli ossidi del fosforo.*

Quando il fosforo resta lungamente immerso nell'acqua, si copre d'una crosta bianca che diviene di più in più densa. Se si stacca questa crosta, procurando di non distaccar fosforo con essa, la si trova d'un bianco latticinoso, molle, suscettibile di riunirsi, colla compressione, in una massa coerente. Riscaldata all'aria s'infiamma e brucia. In vasi preservati dall'accesso dell'aria produce acqua, fosforo, e una massa rossa non volatile. Bollita coll'acqua, diviene rossa.

Si ottiene l'ossido rosso di fosforo facendo fondere il fosforo nell'acqua bollente, e dirigendo sopra di esso mediante tubo sottile una corrente di gas ossigeno. Ne risulta una combustione del fosforo sotto l'acqua: formasi acido fosforico, che si discioglie nell'acqua, ed ossido di fosforo, che nuota alla superficie del liquore, il quale diviene esso medesimo poco a poco rosso. Quest'esperienza, molto bella a vedersi, serve a dimostrare che quando le affinità sono possentissime, l'acqua non ispegne più il fuoco, e che il fuoco scaturi-

sce anche dal suo seno. Allorchè la corrente del gas ossigeno non produce più fiamma, si lascia l' acqua deporre, si decanta il liquido acido, si lava l' ossido diligentemente, e si spreme; poi s' introduce in un piccolo apparecchio distillatorio: passa da principio alquant' acqua, indi un poco di fosforo rimastovi aderente; l' ossido resta nella storta, sotto forma di una massa che ha il color rosso del cinabro. D' ordinario contiene un poco di acido fosforico di cui lo si spoglia lavandolo coll' acqua.

Si ottiene parimente quest' ossido bruciando il fosforo all' aria libera; dappoichè l'acido fosforico è disciolto, resta una materia rossa nel luogo ove trovavasi il fosforo e all' intorno di esso.

Quest' ossido non è luminoso nell' oscurità. Alla temperatura di + 100 gradi, brucia con fiamma gialla; ma spegnesi quando si cessa di riscaldarlo. L' acido nitrico lo trasforma in acido fosforico con isviluppo di gas ossido nitrico. Gli olii grassi o volatili non lo disciolgono, e nemmeno l' alcoole nè l' etere.

Si sono troppo poco studiati sinora gli ossidi del fosforo per poter decidere se ne esistano realmente due, il che sembra essere verisimile; oppure se l' ossido bianco non sia che una combinazione dell' ossido rosso coll' acqua.

IV. DEGLI ACIDI E DEGLI OSSIDI DEL CLORO.

Il cloro può formar coll' ossigeno tre acidi, che non vennero per anco ritrovati in natura, e che son tutti e tre prodotti dall'arte. Non si combina direttamente coll' ossigeno, ma soltanto pel concorso di un corpo col quale la nuova combinazione di cloro e di ossigeno possede un' affinità, e con cui si può unire. Prima di esaminare questi acidi ciascuno in particolare, io descriverò il metodo solitamente seguito per combinare insieme il cloro e l' ossigeno, il qual metodo diviene l' operazione fondamentale per produrre ciascuno di questi diversi gradi di ossidazione.

Si fa passare una corrente di cloro, preparato col metodo già descritto in una soluzione di potassa caustica, o di carbonato di potassa. Il gas viene assorbito molto più rapidamente, e in maggior quantità, dalla soluzione alcalina, di quello che dall'acqua pura. Dopo qualche tempo comincia a deporsi una sostanza salina: perciò è necessario che il tubo conducente il gas, sia allargato alla sua estremità, affine che il sale non possa ostruirlo. Questo sale è il cloruro potassico, cioè a dire una combinazione di cloro e di potassio. La potassa è composta di potassio ugualmente e di ossigeno. Allorchè il cloro è messo a contatto colla potassa, il potassio si combina con una parte del cloro, e l'ossigeno, separato dal potassio si combina con un'altra porzione di cloro, la quale trovasi per ciò convertita in acido che dà origine ad un sale, combinandosi con una porzione di potassa non decomposta. L'affinità, in virtù di cui il cloro si ossida, è composta in tal caso della sua affinità per l'ossigeno, e di quella dell'acido clorico per la potassa. Al principio dell'operazione si forma un clorito e un cloruro potassici, il quale effetto sussiste finchè la potassa contenuta nel liquore è saturata soltanto fino ad un certo punto, il quale si riconosce col mezzo della carta tinta di tornasole resa rossa; che, immersa nel liquido, non riprende che debolmente o nulla affatto il colore azzurro, e non tarda poi anche a scolorirsi completamente. Si separa allora il sale depostosi, il quale consiste quasi unicamente in cloruro potassico: indi si fa passare di nuovo il gas cloro nel liquore. Allora comincia a deporsi un altro sale, il quale risulta dall'azione del cloro sul clorito potassico, e questo sale è un clorato potassico, unito ad una piccola quantità di cloruro potassico, nelle quali sostanze convertesi in fine tutta la potassa, quando siasi adoperato un alcali caustico, oppure convertesi la metà di essa soltanto allorchè si usò un carbonato alcalino; imperciocchè in quest'ultimo caso, la seconda metà si trasforma in bicarbonato, cioè a dire, in un carbonato contenente doppia proporzione di acido carbonico. La potassa combinatasi col cloro, e con-

vertita per cinque sesti in cloruro potassico, ed un sesto in clorato potassico.

Altre basi concorrono nella stessa maniera che la potassa alla conversione del cloro in acido. Perciò adoprasi ora la barite, ora la calce, al medesimo oggetto.

A proposito delle denominazioni degli acidi del cloro, è essenziale far osservare qual confusione apportino i nomi scelti in una maniera puramente arbitraria, e senza riguardo ai principii d'una nomenclatura regolare. L'acido che costituisce il più alto grado di ossidazione è chiamato ossiclorico, il secondo clorico e l'ultimo cloroso. Egli è come si desse all'acido solforico il nome di acido ossisolforico, e all'iposolforico quello di acido solforico. Ma se, per mettere la nomenclatura di quest'acido in armonia con quella degli altri, si volesse chiamare il primo clorico, e il secondo ipoclorico, ne risulterebbe infallibilmente una confusione, giacché tutti i chimici usano il nome di acido clorico per distinguere il secondo della serie.

Dell'acido ossiclorico.

L'acido ossiclorico (acido clorico ossigenato) è stato scoperto dal conte Stadion a Vienna, nel 1814. Ecco il metodo con cui si prepara.

Si fa fondere il clorato potassico a dolce calore, poi si lascia raffreddare, s'introduce la massa salina, intera se è possibile, od almeno rotta in grossi pezzi, in una storta, e si versa sopra di essa tre e mezzo o quattro volte il suo peso di acido solforico acquoso, il cui peso specifico sia di 1,85. L'acido ed il sale reagiscono con violenza l'uno sull'altro. Per tale ragione appunto si comincia dal fondere il clorato affine di diminuire i punti di contatto. Se si uniscono insieme senza questa precauzione, si produce, dopo alcuni istanti, una esplosione che rompe il vase. Nel tempo della loro

reazione reciproca, si svolge un gas giallo, che è l' acido cloroso: al momento in cui sembra l' azione interamente cessata si riscalda la storta in un bagnomaria il cui calore non oltrapassi + 60 gradi e nel quale non si sprofonda niente più di quanto è necessario per riscaldare la massa salina; poichè altrimenti il gas che si svolge produrrebbe facilmente una esplosione per sì debole calore. Si lascia la massa nel bagno finchè siasi interamente scolorita. Il clorato potassico è decomposto dell' acido solforico, che s' impadronisce della metà della potassa, mentre l'acido clorico reso libero, abbandona una porzione del suo ossigeno all' altra metà del sale, e si converte in acido cloroso, che si svolge sotto forma gasosa. La massa che resta nella storta è allora composta di due sali, di sursolfato e ossiclorato potassici. La si polverizza: si discioglie nella minore quantità possibile di acqua bollente, e si lascia cristallizzare col raffreddamento. L' ossiclorato, ch'è il meno solubile dei due ssli, cristallizza dapprima, e il sursolfato resta nell'acqua madre. Si ridisciolgono i cristalli, e si fa cristallizzare una seconda volta il liquore per ottenere il sal puro. Ordinariamente non se ne ottiene che un quarto del peso del clorato potassico, quantunque se ne dovesse ottenere almeno la metà; ma il di più rimane nell'acqua madre. Si mesce allor questo sale con un peso eguale al suo di acido solforico concentrato anticipatamente diluito colla metà del suo peso di acqua: e si distilla il miscuglio alla temperatura di circa + 138 gradi. Passa dapprima acqua, poi lentamente un liquor acido. Questo liquore è l'acido ossiclorico, mescolato con acido solforico, dal quale si può sbarazzarlo versandovi una quantità rigorosamente necessaria di acqua di barile e poi stillando di nuovo. Se contiene acido idroclorico, si può spogliarnelo prima della destillazione col mezzo dell' ocido argentico.

L'acido ossiclorico non è conosciuto che allo stato acquoso. Esse è un liquore liquido, senza colore, avente un sapore acido deciso, che arrossa la carta di tornasole, senza scolorirla. Non è decomposto nè dalla luce solare, nè dall'acido solforoso, nè dal gas solfi-

do idrico; discioglie lo zinco ed il ferro, con isviluppo di gas idrogeno. Sotto il rapporto delle sue affinità, è un acido fortissimo, e sembra essere la più durevole delle combinazioni del cloro col l' ossigeno.

Quest' acido si produce anche quando col mezzo dei fili di platino si fa scaricare la pila elettrica attraverso l' acido cloroso disciolto nell'acqua; l' acido ossiclorico formasi allora al filo positivo, e il cloro si svolge al filo negativo. La decomposizione procede da principio con lentezza; ma, dopo qualche tempo, il liquore si scolora rapidissimamente.

Si ottiene del pari quest'acido sottomettendo una dissoluzione dell'acido cloroso all' influenza immediata della luce solare.

Nell' uno e nell'altro caso, si può concentrarlo coll' evaporazione, durante la quale si svolge del cloro.

I sali formati da quest'acido sono decomposti dal calore, producono molto gas ossigeno e si convertono in cloruri metallici. Accade spesso ch' essi brucino men facilmente coi corpi combustibili di quello che il nitro, perchè sono difficili a fondersi.

La composizione dell' acido ossiclorico, relativamente alle quantità non è ancora esattamente conosciuta. Stadion conchiuse dalle proprie sperienze, che contenga due volumi di cloro e sette di ossigeno. Ma egli trovò che 100 parti di ossiclorato potassico perdevano 44 parti in peso, esposto ad un calore rovente, e abbandonavano del gas ossigeno. Se fossero state giuste le congetture, il sale avrebbe dovuto perdere 46 per 100. Se al contrario, l'acido contiene 2 volumi di cloro per 6 di ossigeno (= 1 : 3), il sale che si fa roventare perde 42, 9 per cento. Siccome osservò Stadion egli stesso che ordinariamente un poco di sale viene trasportato sotto forma di fumo, il risultato da lui ottenuto si dimostra in favore della seconda ipotesi. In tal caso l' acido ossiclorico contiene in 100 parti 42, 454 di cloro e 57, 546 di ossigeno, cioè a dire esso è composto di 100 parti del primo e 135, 549 del secondo. La sua capacità di saturazione è

un sesto della quantità di ossigeno che contiene, vale a dire di 9, 591.

2. *Dell' acido clorico.*

Le combinazioni dell' acido clorico colle basi salificabili vennero scoperte da Berthollet, che le distinse sotto il nome di *muriati ossigenati*, e per lungo tempo vennero considerate come una combinazione del medesimo muriato coll' ossigeno, senza sospettarsi che un acido particolare vi si trovasse contenuto. Gay-Lussac fu il primo che dimostrò l' esistenza di quest' acido, che si può isolare e ottenere allo stato acquoso.

Si prende una soluzione di clorato baritico nell'acqua, la cui preparazione verrà indicata all' articolo dei sali di bario, vi si versa poco a poco e per picciole porzioni alquanto acido solforico diluito, finchè tutta la barite sia precipitata, avvertendo bene di non porne in eccesso. Allorchè il liquore dopo essere stato feltrato, non s' intorbida più per l' aggiunta dell'acido solforico nè dell' acqua di barite, si evapora a dolcissimo calore. A questa maniera si ottiene finalmente un liquido oleoso, senza odore, d' un sapore acidissimo.

Questo liquido arrossa la carta di tornasole, senza struggerne la tinta. L'azione dell'aria non esercita alcuna influenza sopra di esso, e la luce solare lo altera assai poco. Esso può venire distillato, benchè una parte se ne decomponga colla distillazione, in gas ossigeno e in acido cloroso. Discioglie lo zinco ed il ferro, con isviluppo di gas idrogeno. Si pretese che disciogliesse lo zinco senza svogliere idrogeno, producendo un acido idroclorico: io non ho trovato questa asserzione esatta.

Humphry Davy cercò dimostrare che l' acido clorico ottenuto come è detto, contiene alquanto acido solforico combinato chimicamente seco lui, e che in generale non si può procurarsi quast'acido senza ch' esso sia unito col corpo acido adoperatosi per separarlo dalla sua

base. Siccome, all' articolo intorno l' acido iodico, apprenderemo a conoscere una combinazione analoga coll' acido solforico, e le proprietà dell'acido clorico ottenuto con siffatto metodo molto differiscono da quelle di quest'acido preparato col metodo seguente, così è molto probabile ch' esso sia realmente una combinazione chimica di acido solforico o di acido clorico.

Altra maniera di preparare l' acido clorico è quella di sciogliere il clorato potassico nell' acqua bollente, finchè ne sia perfettamente saturata, versare acido idrofluosilicico nel liquore finchè non accada più precipitato: il quale punto è difficile cogliere esattamente attesa la trasparenza del precipitato. L' acido idrofluosilicico si combina colla potassa, convertendola in un sale poco solubile e resta l' acido clorico libero nel liquore. Meglio è anche porre un eccesso di acido idrofluosilicico, e aggiunger poi a poco a poco il clorato potassico al liquore feltrato, finchè si vede che in vece di venire disciolto, convertesi in una massa semi-trasparente. Allora si versa il liquore in un vase piatto, fuori della luce solare, e si lascia evaporare alla temperatura ordinaria dell'atmosfera: a tal modo esso perviene gradatamente ad un punto di concentrazione che non può oltrepassare. Quando si fa evaporare al fuoco, anche alla sola temperatura di + 40 gradi, diffonde un odore particolare, affatto analogo a quello dell'acido cloroso, e ch' esso ha pure nello stato di concentrazione. Tralascio la quistione se quest' odore appartenga all' acido stesso, o risulti realmente da una decomposizione cui esso soggiaccia. Caso che siasi aggiunto troppo clorato potassico all' acido, si perviene a precipitarnelo col mezzo dell'alcoole, il quale senza produr etere, si dissipa spontaneamente ad una temperatura di + 10 a + 12 gradi e lascia l' acido senza colore: dalla di lui non decomposizione si può convincersi vedendolo produrre colla potassa un clorato potassico, che si manifesta sotto la forma ordinaria di scaglie cristalline. In tale stasto l' acido discioglie ugualmente lo zinco, con isviluppo di gas idrogeno. Arrossa da prima la carta di tornasole: ma, dopo qualche

tempo, questa carta imbianchisce, perchè l'acido concentrandosi nella sostanza della carta, soggiace ad un principio di decomposizione.

L' acido clorico è decomposto dall' acido idroclorico, che si converte in cloro mediante l'acido solforoso, l'acido fosforoso, il solfido idrico, il fosfuro triidrico, ed altri corpi combustibili che si ossidano a sue spese. Diversi corpi che nulla agiscono sopra di esso nella oscurità, lo decompongono alla luce del sole.

Quest' acido è composto di due volumi di gas cloro, e cinque di gas ossigeno, ossia d' un volume del primo e due e mezzo del secondo. Esso è adunque riguardo alla sua composizione, proporzionale agli acidi iposolforico, nitrico e fosforico. Cento parti di cloro ne assorbono 112,999 di ossigeno per produrlo: e 100 parti dell'acido ne contengono 46,955 di cloro, e 53, 045 di ossigeno. La sua capacità di saturazione è $\frac{1}{7}$ dell' ossigeno che contiene, ossia 10, 609.

I sali formati dall'acido clorico svolgono gas ossigeno quando si fan roventare, e si convertono in cloruri metallici. Quelli che sono fusibili, come il clorato potassico, detonano con forza estrema, allorchè si uniscono a corpi combustibili, e questo miscuglio può essere anche infiammato per lo effetto di una violente percossa.

3. *Dell' acido cloroso*

L'*acido cloroso* fu scoperto all'incirca simultaneamente nel 1814 da Humphry Davy a Londra, e da Stadion a Vienna. Peraltro esso era già stato osservato molto tempo prima da Chenevix, il quale avea osservato che stillando il clorato potassico coll'acido solforico, ottenevasi un gas giallo, con alcune goccie di un liquido giallo ch' egli non ha potuto studiare, poichè l' esperimento ogni volta terminò con esplosione la quale gli ruppe l' apparecchio.

Ecco il metodo di Stadion per ottenere quest' acido: s' introduce in una storta una parte di clorato potassico, fuso e rotto in grossi pezzi con tre e mezza a quattro parti di acido solforico concentrato;

si procede alla distillazione, come fu detto parlando dell'acido ossiclorico, e si raccoglie sopra il mercurio il gas giallo che si svolge.

Si può anche ottenerlo decomponendo colle medesime precauzioni, il clorato potassico mediante l' acido nitrico.

Secondo Gay-Lussac, questo acido si ottiene diluendo l'acido solforico colla metà del suo peso di acqua e facendo poi col clorato potassico mediante l' acido nitrico.

Il gas acido cloroso ha un color giallo, più carico di quello del cloro. Esso esala un odore particolare, disaggradevole, e sensibilmente diverso da quello del cloro. Non produce i siutomi del reumatismo e del catarro al grado medesimo che li produce il cloro. Il suo peso specifico è 2,7. Si può benissimo conservarlo nell' oscurità; ma, esposto al chiaro del giorno, e soprattutto alla luce solare, diminuisce poco a poco di volume, acquista un colore più pallido, e si converte in uo miscuglio di gas ossigeno e di gas cloro, che viene assorbito poco a poco dal mercurio, la cui superficie si ricopre di una pellicola appannata di cloruro e di clorato mercuriosi. Alla temperatura di + 95 a + 100 gradi, i suoi elementi si separano in uoa maniera istantanea con isviluppo di luce, e producendo una esplosione che rompe i vasi. Perciò bisogna avere molta circospezione nelle esperienze che si fanno con questo corpo. La sciotilla elettrica produce il medesimo effetto: la decomposizione avvenne anche talvolta agitando violentemente il gas del mercurio. Accade l' esplosione anche quando si mette a contatto col solfo e col fosforo. Questo fenomeno rientra nella classe di quelli onde ho già parlato trattando del clorido nitroso e del surossido idrico. La carta di tornasole secca, introdotta nel gas acido cloroso, non cangia di colore, ma quando è umida si scolora senza divenir rossa.

Sottomesso a una forte pressione, l' acido cloroso può liquefarsi, secondo l' esperienze di Faraday. Si mesce il clorato potassico con acido solforico, in un apparecchio simile a quello da me descritto parlando del cianogeno; si lasciano il sale e l' acido reagire l' uno sull' altro

ventiquattr' ore; poi si riscalda il miscuglio in un bagno maria alla temperatura di + 38 gradi, e si raffredda l' estremità vuota dell' apparecchio fino a — 18 gradi. L'acido cloroso passa lentamente sotto forma di un liquido giallo. Se si abbandona l'apparecchio a sè stesso, e le due estremità acquistino la medesima temperatura, l'acido ritorna alla massa salina, la quale prende, per quest'assorbimento, un colore più carico di quello che aveva l' acido solo.

L'acqua assorbe fino a 7 volte il suo volume di gas acido cloroso. La dissoluzione è d'un giallo carico. Essa esala l'odore dell'acido cloroso, ed ha un sapore particolare, acre e niente acido. Scolora la carta di tornasole. Esposta all' aria diffonde vapori che distruggono ugualmente i colori vegetabili. Se si fa cadere una goccia di acido cloroso acqueo in gran quantità di tintura di tornasole, il colore azzurro trovasi distrutto e cangiato in giallo; aggiungendo nuova quantità di tintura diviene rossa, ma non ritorna più azzurra per la giunta di un alcali. Quando si versa il nitrato argentico nell' acido cloroso disciolto nell'acqua, il miscuglio s'intorbida, e formasi poco a poco un precipitato che va sempre aumentando. La dissoluzione di quest' acido nell'acqua, esposta all'azione immediata della luce solare, si scolora in poche ore, acquista l' odore del cloro, e produce un acido ossiclorico, allorchè si concentra coll' evaporazione. Alla luce diffusa occorrono più settimane perchè si operi questo cangiamento. Il liquore non prova alcuna alterazione nell' oscurità.

Quando vuolsi combinare immediatamente l'acido cloruro con una base salificabile, per esempio colla potassa, si decompone in parte, a somiglianza dell' acido nitroso, e si ottiene un miscuglio di clorito potassico con clorato e cloruro potassici, dal quale miscuglio l' acido solforico o l'acido nitrico svolge di nuovo l'acido cloroso, ciò prova che nel tempo della saturazione, non è che in parte decomposto in acido clorico o in cloro. La decomposizione dell'acido cloroso mediante l'azione degli alcali indusse varii chimici a considerarlo, come un ossido incapace di combinarsi colle basi salificabili. Ma se si mette in ista-

to nascente a contatto con una di queste basi, la combinazione si effettua, e formasi un clorito caratterizzato dal suo sapore particolare, acre, simile a quello dell'acido (il che accade pure ai solfiti ed ai fosfiti), e dalla proprietà di distruggere i colori di origine organica, il che non accade coi sali prodotti dagli acidi più del cloro ossigenati.

Dietro le sperienze di Stadion, l' acido cloroso risulta da due volumi di cloro e tre volumi di ossigeno, condensati a volumi, cioè a dire ridotti al volume del gas ossigeno, il che si accorda col peso specifico del gas acido cloroso. Allorchè quest' acido si decompone spontaneamente, si dilata due quinti del proprio volume, ossia d' una quantità uguale al volume del cloro in esso contenuto. Occorrono precisamente 266 $\frac{2}{5}$ volumi di gas idrogeno per convertire 100 volumi di acido cloroso in acido idroclorico e in acqua.

Risulta dalle sperienze di Davy e di Gay-Lussac, che questo gas è composto di un volume di cloro e due volumi di ossigeno. Come da un canto non si possono rivocare in forse le asserzioni dei più gran sapienti, e dall'altro l'esperienze di Stadion sono così svariate, che i risultati ottenuti da questo chimico sembrano essere ugualmente certi, non resta altro mezzo per ispiegare siffatta contraddizione, se non di ammettere che accada col cloro qualche cosa di analogo a ciò che accade col nitrogeno, cioè a dire ch' esista una combinazione di acido clorico e di acido cloroso, molto rassomigliante all' acido cloroso nelle sue proprietà esterne, e che questa combinazione sia stata ottenuta da Davy il quale si è servito di acido nitrico concentrato, e da Gay-Lussac che adoperò l' acido solforico un poco diluito per decomporre il sale potassico; mentre Stadion che decompose il clorato potassico fuso col mezzo dell'acido solforico concentrato non produsse che solo acido cloroso. In questa ipotesi e dietro i dati di Stadion 100 parti di cloro ne assorbono 67,771 di ossigeno per produrre l'acido cloroso, 100 parti del quale sono composte di 59,605 di cloro e 40,395 di ossigeno. La sua capacità di saturazione è uguale al terzo della quantità di ossigeno che contiene, cioè a dire di 13,465.

4. *Dell' ossido cloroso.*

L' *ossido cloroso* è un gas particolare che Humphry Davy scoperse nel 1811, cui egli diede da principio il nome di *euclorino* perchè ha un colore più carico di quello del gas cloro.

Si ottiene questo gas introducendo il clorato potassico in una storta, versandovi sopra il doppio circa del suo volume di un miscuglio a pesi uguali di acido idroclorico e di acqua, e riscaldando il tutto dolcissimamente al bagno maria, ad una temperatura di + 25 gradi. Si svolge un gas che si raccoglie sul mercurio, e si agita con una certa quantità di questo metallo per isbarazzarlo del cloro che distilla con esso.

Ha un odore particolare, soffocante, che rassomiglia fino a un certo punto all' odore del cloro mescolato con quello dello zucchero bruciato. Il suo peso specifico è 2,417, dietro i calcoli di Davy, e di 3, 02, dietro altri calcoli più verisimili. Allo stato secco o anidro esso agisce sulla carta di tornasole secca, la arrossa da principio e poi la scolora. Ad una temperatura fra + 34 e + 40 gradi, i suoi elementi si separano con esplosione e sviluppo di luce: il che rende pericolosissimo trattare quest' ossido, anche più dell' acido cloroso. Nelle sperienze di Davy su questo gas, il vaso che lo conteneva detonò pel solo calore della mano. È dunque necessario guarentirsi la faccia con maschera di vetro, e le mani con guanti, tutte le volte che si vogliono farne esperienze. Decomponendosi a tal modo questo gas aumenta di un quinto del suo volume, e non trovasi più allora in sua vece che un miscuglio di due parti di gas cloro e d' una di gas ossigeno. Perciò, gli elementi che lo costituiscono non sono condensati che col mezzo volume del gas ossigeno; di maniera che tre volumi si trovano ridotti a due e mezzo o sei a cinque, lo che è una proporzione di condensazione affatto insolita. Ma è probabile che nell' analisi di Davy, una parte del gas fosse già decomposta, e la vera

condensazione della quantità prima non decomposta fosse di 3 a 2; poichè il gas brucia esattamente il doppio del suo volume di gas idrogeno, producendo acido idroclorico ed acqua. Mescolato col gas acido idroclorico, produce, ad un'alta temperatura, gas cloro ed acqua. Messo a contatto col fosforo, detona, e risulta acido fosforico con cloruro di fosforo. Gli altri corpi non agiscono sopra di esso se non quando la temperatura sia tanto elevata che si decomponga da sè medesimo. L'acqua ne assorbe otto e dieci volte il suo volume; le comunica una tinta gialla, e un sapore acre quasi acidulo.

Esso è composto, come ho già detto, di un volume di ossigeno e due volumi di cloro; ciò equivale, in peso, a 22, 589 parti di ossigeno e 100 di cloro; oppure 100 parti di gas sono composte di 81, 573 di cloro e 18, 427 di ossigeno.

I differenti gradi di ossidazione del cloro trovansi perciò in tale rapporto fra loro che due volumi di cloro gasoso si combinano con 1 3, 5 e 6 volumi di gas ossigeno.

5. DELL' ACIDO BROMICO.

Quando il bromo è messo a contatto colle basi salificabili forti, produce una decomposizione affatto analoga a quella che produce il cloro, cioè a dire si formano un bromato e un bromuro. Per estrarre l'acido da questo miscuglio si ricorre agli stessi mezzi usati per isolare l'acido clorico. Balard, che il primo ottenne l'acido bromico, decompone il bromato baritico mediante l'acido solforico. Si concentra con una dolce evaporazione l'acido bromico acquoso così ottenuto e si può a questa maniera ridurlo fino a consistenza sciropposa. Se si vuole concentrarlo maggiormente, una parte si decompone in ossigeno e in bromo, mentre un'altra se ne volatilizza senza aver sofferto alcun cangiamento.

L'acido concentrato ha un sapore decisamente acre, ma non caustico. Il suo odore è poco sensibile; arrossa la carta di tornasole nel

primo momento, e dipoi la scolora. L'acido solforoso, l'acido fosforoso e tutti gli idroacidi lo decompono, e ripristinano il bromo. L' acido solforico concentrato, quando si unisce con esso, determina una decomposizione parziale in bromo e in gas ossigeno, perchè gli toglie l'acqua. Balard non ha esaminato fino a qual grado l'acido bromico sia o non sia combinato chimicamente coll' acido solforico ; di maniera che questo punto domanda ancora nuove ricerche.

L' acido bromico è composto, secondo Balard, di due volumi di bromo gasiforme e cinque volumi di gas ossigeno, il che equivale, in peso, a 66, 177 parti di bromo, e 33, 823 di ossigeno (1). La sua capacità di saturazione è 6, 764, cioè di un quinto della quantità di ossigeno ch' esso contiene.

I bromati sono decomposti, come i clorati, dal calore rovente che li converte in bromuri e in gas ossigeno.

6. DELL' ACIDO JODICO

Davy ha scoperto che quando si fa passare il gas ossido cloroso prima attraverso il cloruro calcico, per ispogliarlo da ogni umidore, poi in un vase di vetro contenente una certa quantità di iodo, questo gas è assorbito, e formasi un composto liquido, giallo arancio. Quattro parti di iodo assorbono, secondo lui, tutto l'ossido cloroso che ottiensi da dieci parti di clorato potassico trattate con quaranta di acido idroclorico della densità 1,105.

Il liquore ottenuto si fa riscaldar dolcemente ; si svolve cloro e rimane una massa bianca semitrasparente, che non esala alcun odore, ma che ha un sapore acre, stitico e acido. Quest' è l' acido iodico: esso è molto più pesante che l' acqua al fondo della quale cade rapidamente. Allorchè si riscalda all' incirca fino al grado di ebollizione

(1) Balard indica 65, 3 di bromo, e 34, 7 di ossigeno in peso.

dell' olio di oliva, entra in fusione, si volatilizza, e si decompone tutto a un tratto svolgendo jodo gasoso e gas ossigeno. Tale decomposizione non si produce con esplosione ; e sembra non essere accompagnata da innalzamento di temperatura.

L' acido iodico è solubilissimo nell' acqua. All' aria umida è anche deliquescente, ma non soggiace ad alterazione in un' aria asciutta. La sua dissoluzione arrossa all' istante, poi scolora la carta di tornasole, e in generale fa passar la più parte dei colori vegetali al giallo pallido. Esso ossida tutti i metalli coi quali si è finora messo a contatto, anche l' oro ed il platino. La sua dissoluzione può essere concentrata evaporandola : essa s' inspessisce come uno sciroppo, poi come una poltiglia ; finalmente, se la temperatura non viene di troppo innalzata, l' acqua può venirne espulsa totalmente, e resta l' acido secco cogli stessi caratteri che aveva prima di essere disciolto.

Allorchè si mesce in istato secco con corpi combustibili, per esempio con carbone, solfo, resina, zucchero, ed altri simili, e si fa riscaldare il miscuglio, produce una detonazione.

Quest' acido ha una tendenza manifestissima a combinarsi con tutti gli altri acidi che non sono suscettivi di decomporlo ; in maniera che non si può ottenerlo puro decomponendo i suoi sali col mezzo degli acidi, come sarebbe l' iodato baritico coll'acido solforico o l' iodato calcico coll' acido ossalico.

Questi doppi acidi si formano malgrado la presenza dell' acqua, nè sono da essa decomposti.

Allorchè si versa goccia a goccia, l' acido solforico concentrato in una soluzione concentrata e calda di acido iodico, si precipita un corpo bianco composto di acido solforico e di acido iodico. Se si fa riscaldare il liquore, la combinazione si fonde, e dopo il raffreddamento, produce alcuni cristalli d' un giallo pallido. Questi riscaldati soli, si fondono assai facilmente, e si sublimano senza decomporsi, quantunque occorra a sublimarli tanto calore quanta ne bisogna alla decomposizione dello stesso acido iodico. Peraltro, esposti ad un calore troppo forte,

soggiacciono ad una decomposizione parziale, svolgendo un miscuglio di iodo gasoso e di gas ossigeno, mentre rimane dell'acido solforico acquoso.

Se si versa l' acido nitrico in una soluzione concentrata calda di acido iodico, questo si combina con esso e cristallizza raffreddandosi in tavole romboedriche senza colore. Questo doppio acido contiene acqua. Perciò quando se ne riscaldano i cristalli, non si sublimano che in parte; il residuo si decompone, e somministra iodo, ossigeno ed acido nitrico acquoso.

L'acido iodico forma coll'acido fosforico un composto solido, cristallino, giallo e contenente dell' acqua che può sublimarsi senza che provi alterazione.

Quest'acido è disciolto dall'acido fosforoso liquido; ma quando si fa riscaldare la soluzione, essa lascia precipitare l' iodo e formasi una combinazione di acido iodico e di acido fosforico.

Coll' acido borico dà origine ad una combinazione solubilissima, incapace di cristallizzare, che ha una tinta bianca dopo essere stata evaporata a secchezza, ed esige, per la sua decomposizione, una temperatura superiore a quella richiesta per l' acido iodico solo.

Quando si fa disciogliere l' acido iodico negli acidi vegetali, questi non tardano ad esser decomposti da esso; il gas acido carbonico si svolge con effervescenza, e l' iodo si precipita.

L' iodo può ossidarsi, alla maniera del cloro, per l' azione degli alcali e delle basi salificabili: cinque sesti di base salificabile sono ridotti in ioduro metallico, e un sesto è convertito in iodato. Se si fa assorbire all' iodo tanto gas cloro che ne può prendere, e si saturi poi questa combinazione con una base salificabile, per esempio colla potassa, si ottiene tutta la quantità di iodo convertita in acido, mentre il cloro riduce la potassa in cloruro potassico.

L' acido iodico risulta di due volumi di iodo gasoso e cinque volumi di ossigeno, o, in peso, di 75, 96 di iodo e 24, 04 di ossigeno. La sua capacità di saturazione è di un quinto della quantità di ossigeno che contiene, o di 4, 8.

I suoi sali producono gas ossigeno quando si calcinano, e convertonsi in ioduri metallici.

Sementini pretese che si produca un *acido iodoso* mescendo bene il clorato potassico coll' iodo, e stillando il miscuglio; passa un liquido oleoso giallo carico, ch' egli riguarda come un acido. Ma Woehler ha dimostrato che quest'è il cloruro di iodo precedentemente descritto; il quale si genera, perchè una parte di iodo si converte in acido iodico, a spese dell' acido clorico; l' acido iodico che ne risulta trovasi ritenuto nella storta dalla potassa. Sementini asserì in seguito che facendo passare un miscuglio di iodo gasoso e di gas ossigeno attraverso un tubo poco rovente, questi due corpi si uniscono insieme, ne risulta una sostanza gialla, molle, trasparente, da lui chiamata ossido di iodo, e questa sostanza, riscaldata nel gas ossigeno, lo assorbe liquefacendosi, e convertendosi in acido iodoso. Queste asserzioni hanno bisogno di essere esaminate prima di ammetterle.

Io dirò in seguito, trattando dei sali, che Mitscherlich ne ha scoperto uno, che può essere un iodito sodico.

7. DEGLI ACIDI ED OSSIDI DI CARBONIO

1. *Dell' acido carbonico.*

L' *acido carbonico* è universalmente sparso in natura allo stato libero e gasoso. I vulcani lo producono in grande quantità, ed anche in quelli estinti da secoli, questo gas continua a svolgersi dalle fenditure dei terreni vicini. Perciò satura la più parte delle acque sorgenti in queste contrade, e tutta l' acqua che si riunisce nelle cavità da dove l' acido può uscire dalle fessure delle montagne. Allo stato di combinazione, l' acido carbonico è uno dei principii costituenti più comuni della nostra terra, e unito alla calce forma i terreni di calcareo primitivo, quelli di calcareo di transizione, quelli di creta, e i differenti strati di calcareo di formazioni terziarie.

Alla temperatura e sotto la pressione ordinaria, l' acido carbonico non può sussistere, nè allo stato solido, nè allo stato liquido, e vi si mantiene sempre gasoso. Siccome è ugualmente un prodotto della respirazione degli animali e della più parte delle combustioni, entra anche, sotto quest' ultima forma, nella composizione dell' atmosfera, come ho fatto precedentemente vedere.

Alla temperatura dello zero, e sotto una pressione di quaranta atmosfere, esso può, dietro l' esperienze di Faraday, condensarsi in un liquido senza colore ed estremamente scorrevole. Per ottenerlo liquido bisogna servirsi di tubi fortissimi e ricurvi, che permettano introdurvi prima un carbonato ammonico, poi acido solforico concentrato in maniera che questi due corpi non entrino a contatto l'uno coll' altro. Si salda allora la estremità aperta del tubo; e quindi raffreddata, si gira il tubo in maniera che l' acido possa colare sul sale. Cessata l' azione, si raffredda l' estremità ultimamente saldata, col mezzo di un miscuglio refrigerante, e l' acido carbonico vi distilla poco a poco. Quest' acido essendo uno dei gas meno coercibili, l' esperienza esige molta circospezione, e quasi sempre i tubi si rompono. Se rompesi uno di questi tubi nel quale trovisi l' acido carbonico condensato, si frange con esplosione in mille pezzi.

Alla temperatura dello zero, si può liquefare quanto gas acido carbonico si vuole, col mezzo d' una pompa premente, capace di produrre una pressione di almeno trentasei atmosfere, purchè i vasi sieno abbastanza forti a resistere. Ma non è stato possibile renderlo solido mediante un freddo artifiziale. Liquido, esso è scorrevolissimo, trasparente, senza colore e rifrange la luce meno che l' acqua.

Per ottenere quest' acido sotto forma gasosa, si decompone il carbonato calcico (per esempio il marmo ed altre pietre calcaree) col mezzo dell' acido solforico diluito o dell' acido nitrico. L'uso dell'acido solforico è men dispendioso; ma, siccome è il solfato calcico insolubile, è necessario, per poter mescere la massa, un apparecchio particolare, che io descriverò in altro luogo. L' acido nitrico, al contrario,

è più comodo a usarsi: non richiede che un fiasco simile a quello che si adopera per isvolgere il gas idrogeno; vi si introduce un carbonato calcico rotto in pezzi e non polverizzato, sopra il quale si versa l'acqua; si aggiunge poi l'acido nitrico poco a poco, a misura che lo sviluppo del gas comincia a rallentarsi. Si può ugualmente adoperare l'acido idroclorico diluito. L'acido nitrico dev' essere stato spogliato dell'acido nitroso coll'ebollizione, senza di che una porzione di quest'acido scappa col gas acido carbonico. Lo stesso accade quando adoprasi un acido idroclorico che non sia moltissimo diluito. Le crete e le pietre calcaree di alluvione producono un gas acido carbonico, che ha sempre odore straniero. Il calcareo primitivo e il marmo sono le sole sostanze dalle quali si ottenga il gas acido carbonico perfettamente puro.

Bisogna raccogliere il gas sul mercurio quando non si vuole perderne, perchè è sensibilmente solubile nell'acqua, ma questa non tarda a saturarsene, e può allora servire ugualmente bene che il mercurio.

Il gas acido carbonico è molto più grave dell'aria atmosferica. Il suo peso specifico è 1,524 dietro il pesato ch'io feci con Dulong, di 1,5269, secondo Saussurel, e di 1,51961, secondo Biot. La sua refrazione assoluta è di 0,000899573: e la sua refrazione relativa di 1,00476.

Questo gas ha un odore acre indeterminato, quello assolutamente che esala la birra in fermentazione, dalla quale si svolge in gran quantità. Il sapore è acido ed un poco astringente. Arrossa il colore azzurro del tornasole, ma il color rosso svanisce a misura che il gas si volatilizza. Ho già detto ch' esso spegne il fuoco, e gli animali che lo respirano cadono in asfissia. Siccome è più pesante dell' aria si può travasarlo da un vaso di larga bocca in un altro. Se si pone un picciolo animale, per esempio un sorcio, in un vase di vetro e si versi alquanto gas acido carbonico, l'animale non tarda a perire agitato da convulsioni. Se s' inclina questo gas sopra una candela accesa essa si spegne e la medesima brace si estingue. Tuttavia non bisogna figurarsi che in quest' esperienze il gas acido carbonico cada

alla maniera dell'acqua nell' olio; al contrario, esso si mesce rapidissimamente coll' aria, di maniera che l'esperienza fallisce, allorchè lo si versa da un fiasco o da una bottiglia. Certe regioni ce lo offrono in cavità sotterranee, e talvolta s' introduce nelle gallerie delle miniere, ove uccide gli operai e spegne le loro fiaccole. Peraltro l' aria atmosferica può contenerne fino un ventesimo del proprio volume senza divenire nociva, e alcune esperienze sembrarono dimostrarci che un miscuglio di questa specie sarebbe utile nella tisi polmonare.

Al calore rovente, il gas acido carbonico è trasformato, si dal carbone che da altri corpi combustibili, in gas ossido carbonico. Se lo si fa attraversare dalla scintilla elettrica, il suo volume si aumenta, ed esso convertesi in gas ossigeno ed in gas ossido carbonico; peraltro la decomposizione non è giammai completa. Se si separa la porzione di acido non decomposto col mezzo dell'acqua di calce, e si faccia attraversare il gas rimanente da una scintilla elettrica, brucia con esplosione, e si riproduce acido carbonico. Quando si dirigono i vapori del fosforo attraverso un carbonato calcico rovente, l' acido carbonico ne viene decomposto. Il fosforo s' impadronisce del suo ossigeno col quale forma l'acido fosforico, e il carbonio, che si ripristina, rimane sotto forma di una polvere nera, dopochè si è disciolto il fosfato calcico.

La volatilità dell' acido carbonico e le sue deboli affinità fanno ch' esso venga scacciato dalla più parte degli altri acidi. Esso si svolge in tal caso sotto forma di gas, e quando si esala da un liquido, produce una moltitudine di piccole bolle che vengono a rompersi alla superficie spumando. Se lo sviluppo avviene lentamente e all'aria libera, non è accompagnato di spuma alla superficie. Del resto, egli è sempre dalle pareti del vaso, o dei corpi solidi, sovra tutto angolosi e ridotti in piccoli pezzi, esistenti nel liquore, che parte la più forte effervescenza: il quale fenomeno aumentano in generale l'agitazione ed il movimento, quello stesso che osservasi accadere nella ebollizione dell'acqua, in cui, come ho già detto, lo sviluppo del gas acqueo

si fa più facilmente a contatto dei corpi stranieri, soprattutto di quelli che sono allo stato polveroso.

L'acqua assorbe fino ad 1,06 del suo volume di gas acido carbonico; ma ad una temperatura inferiore, e sotto una pressione maggiore, essa può prenderne molto più di quello che alla temperatura media dell'atmosfera, ed all'altezza media del barometro. Perciò si perviene a combinarla con due e tre volte il suo volume di questo gas misurato alla temperatura di —16 gradi ed a 28 pollici di pressione barometrica.

La combinazione dell'acqua col gas acido carbonico si opera nella maniera seguente, in un apparecchio di cui l'inventore è J. G. Gahn. Si prende un fiasco la cui capacità sia di due a trecento pollici cubici. Questo fiasco porta due tubulature (Tav. IV, fig. 2), l'una delle quali *a b* deve esser un poco larga; vi s'introduce un imbuto (fig. 3) che vi si assoggetta col mezzo di una borsa di gomma elastica tagliata al fondo, e serrata ermeticamente intorno al collo del fiasco; mentre il suo orificio superiore lo è ugualmente intorno ad un restringimento praticato al di sotto dell' imbuto. Si chiude l' altra tubulatura con un buon turacciolo di sovero, nel quale si è adattato anticipatamente un tubo di vetro ricurvo. Il tutto è disposto come lo indica la fig. 4. Questo tubo è riunito con due o più altri tubi mediante piccole borse di gomma elastica aperte alle due estremità, nelle quali s' introducono i tubi, e che loro si attaccano in modo che chiudono esattamente. S' insinua nell' imbuto una bacchetta di legno che discende fino al fondo del fiasco: quest' apparecchio serve per isvolgere l' acido.

L' acido si combina coll'acqua in una caldaja di rame (fig. 8 A), che deve esser bene stagnata internamente. Al fondo della caldaja vi è un foro, nel quale trovasi saldato un anello di rame *d* lungo due pollici, del diametro di sei ad otto linee. Si adatta a quest' anello un buon turacciolo di sovero, spalmato di cera fusa, e vi si fa entrare a colpi di maglio. Il turacciolo deve essere forato affine di potervi passare il manico di una forchetta di ferro (fig. 5), che si ugne con un poco di sevo prima d' introdurlo e che entra a sfregamento in maniera d'impedire qua-

lunque passaggio all'acqua. Sui denti della forchetta, che trovasi nella caldaia, si pone un volante *(e)* di rame stagnato. Al punto *d* si adatta una piccola pulegia meccanica *(f)* posta al di fuori sotto la caldaia, e ritenuta da un piccolo galletto. Il tutto insieme rappresenta quello che si vede nella figura 8.

Si pone la caldaia sopra un sostegno di legno (fig. 7 *dddd*), alla superficie del quale una corda, abbracciata da una gran ruota (*ccc*), mette in movimento la piccola pulegia posta sotto il fondo della caldaja, in maniera che il volante che ad essa corrisponde gira rapidamente intorno a sè stesso. In *aa* vi sono due cerniere mediante le quali si può piegare in due questo sostegno, affinchè occupi un minore spazio. In *b* vi è una vite mediante la quale si può allontanare od avvicinare la gran ruota, affine di tirare o allentare la corda all'uopo. La figura 8, B, rappresenta una campana di rame stagnato (1), avente la stessa altezza della caldaia, ma di diametro alquanto minore, affinchè vi possa entrar facilmente. Il suo fondo rivolto in alto è in *ab*. Essa deve essere accomodata in maniera che, quando trovasi nella caldaia, il suo fondo *ab* immerga di una o più linee al di sotto della superficie dell'acqua. La sua sommità *afcb* serve non solo a sostenere il tubo ricurvo *cb*, col mezzo del quale il gas viene condotto sotto la campana, e che senza ciò si romperebbe facilmente; ma serve anche a impedire che la campana immergendosi maggiormente quando l'acqua gira sopra sè stessa il liquido non coli sul fondo, e presentando una maggior superficie all' aria, non perda una parte del gas onde si è caricata.

Allorchè si vuole combinar l'acqua col gas acido carbonico, si versa nella caldaia l'acqua mescolata con un sesto del suo peso di ghiaccio pesto, finchè il liquido ne riempia la parte cilindrica; poi s' immerge la campana nella caldaia in maniera che sia completamente piena di acqua. Dopo ciò, si riempie il fiasco (fig. 2), per un quarto, di pietra calcarea grossamente pesta o di marmo ridot-

(1) Essa può essere anco di latta; ma in tal caso non si ottiene giammai l'acqua saturata di acido carbonico esente di ferro.

to in polvere fina, e si versa, per l'imbuto, l'acido solforico diluito con sei ad otto parti di acqua. Quest'acido s'impadronisce della calce, colla quale forma un solfato calcico, e scaccia l'acido carbonico, che si svolge allo stato di gas con effervescenza. Siccome il gas che esce il primo trascina seco l'aria atmosferica del fiasco, non lo si raccoglie. Dipoi l'estremità libera del tubo eduttore si adatta, mediante un turacciolo di sovero, nell'apertura *cb* della campana, (fig. 8), e vi si fissa come esso è fissato al fiasco. Si versa allora poco a poco l'acido solforico per l'imbuto (il quale non può lasciar fuggire il gas, poichè il suo orificio inferiore immerge al fondo del fiasco nella massa liquida), procurando di ben mescere il miscuglio col mezzo della bacchetta di legno e dell'imbuto mobile, affinchè l'acido possa agire uniformemente sul carbonato calcico. È bene far attraversare al gas acido carbonico un fiasco intermedio ripieno di acqua, nel quale si depongano le particelle di acido solforico e di solfato calcico ch'esso trascina svolgendosi, per cui lo si ottiene con questo mezzo più puro nella campana. A misura che il gas si svolge, la campana si solleva; e quando è sollevata tanto che il suo orlo inferiore non peschi più di mezzo pollice nell'acqua, si comincia dal far girare la ruota, per mettere in movimento il volante contenuto nella caldaia, e mescere l'acqua in maniera ch'essa presenti sempre nuova superficie al gas. Il ghiaccio la raffredda sino allo zero, od alcuni gradi al di sopra, e diminuisce così il volume del gas che assorbe, e fa che ne prenda maggiormente. Mentre agisce il volante la campana discende, sì per l'assorbimento del gas che pel movimento centrale dell'acqua, che la scaccia verso l'orlo superiore della caldaia, ragione per cui quest'orlo deve essere ripiegato al di dentro, come indica la figura 8, per impedire che l'acqua non isbocchi.

Un braccio di leva *a' b'* guernito d'una corda attaccata alla campana (f. 8), serve non solo a ritenerla e impedire pure che l'acqua non passi oltre le pareti laterali quando agisce il volante, ma anche a man-

tener dritta la campana allorchè si solleva per l'introduzione del gas, al quale oggetto deve essere guernito d'un piccolo peso all'altra sua estremità. Quando la campana cessa di sprofondarsi, si finisce di girare, e si lascia uscire il fluido aeriforme che non venne assorbito: esso è un miscuglio di gas acido carbonico ed aria atmosferica proveniente dall'acqua e dall'apparecchio.

Si svolge in seguito maggior quantità di gas col mezzo dell'acido solforico; la campana ascende di nuovo, e si mette l'acqua in movimento. Si ricomincia così quattro o cinque volte di seguito, facendo ogni volta uscir l'aria che non venne assorbita. Allorchè in fine la campana cessa di abbassarsi, benchè essa contenga tuttavia gas, l'acqua trovasi saturata. Se tutte le giunture vennero otturate ermeticamente (1), e l'esperienza fu condotta colla necessaria circospezione, quest'acqua contiene un volume di gas uguale al proprio, ambidue misurati al punto di congelazione od alla temperatura acquistata dal liquido. La si versa in bottiglie fredde, prima riempite di gas acido carbonico, senza di che diverrebbe men saturata, poichè se ne evapora piccola porzione travasandola. Peraltro, questa perdita è si poco considerabile, che si può trascurarla quando si opera in grande. Allorchè si mette l'acqua in bottiglie, bisogna servirsi di un robinetto piuttosto largo, affinchè il liquido esca rapidamente; esso deve discendere fino al fondo della bottiglia, precauzione necessaria per prevenire la perdita di gas cagionata dal moto violento dell'acqua, che accadrebbe necessariamente se si facesse colar l'acqua

(1) Se le giunture non sono bene otturate, s'introduce l'aria atmosferica che si unisce al gas mentre gira il volante, poichè il gas acido carbonico trovasi dilatato internamente, venendo la campana ritenuta affine d'impedire che l'acqua resti scacciata dal movimento centrale. In tal caso, l'acqua non può saturarsi di acido carbonico, benchè la campana non si abbassi di più pel movimento circolare del liquido. Può anche l'aria insinuarsi per l'imbuto che serve ad introdurre l'acido solforico, quando il miscuglio di solfato calcareo contenuto nel fiasco è troppo liquido.

lungo le pareti del vase, o si lasciasse cadere nel mezzo. Del resto, io rimando il lettore ai principii precedentemente sviluppati rapporto al miscuglio dei gas coll'acqua, i quali dimostrano quanto sia necessario che il gas acido carbonico sia puro, soprattutto verso il fine dell'operazione (*).

L'acqua saturata di gas acido carbonico ha un sapore aggradevole, piccante e leggermente acidetto. Essa arrossa la carta di tornasole, precipita l'acqua di calce, e perde tutto il suo acido quando si fa bollire, o s'introduce sotto il recipiente della macchina pneumatica. Il suo peso specifico è 1,0015. La si chiama comunemente *acqua gasosa*. Un'acqua preparata in tal modo allo zero, riscaldata fino + 10 gradi in una bottiglia bene otturata, lascia scappare una parte del suo acido carbonico con effervescenza quando se ne toglie il turacciolo. Se si fa gelare l'acido si condensa nella porzione non congelata, finchè solidificandosi interamente, l'acido carbonico scappa sotto forma di gas e rompe il vaso. Una acqua debolmente carica di acido carbonico può congelarsi senza perdere il suo gas, allorchè il vase è capace di resistere. Alcuni metalli, il ferro principalmente, si disciolgono in piccola quantità nell'acqua gasosa, a spese dell'ossigeno del liquido.

In alcune regioni d'Europa, soprattutto in Alemagna, trovansi acque naturalmente cariche di acido carbonico, le quali contengono inoltre carbonati alcalini e terrosi, carbonato di ferro o di manganese, ed alcuni altri sali stranieri: tali sono le acque di Pyrmont, di Fachingen, di Selters, e, come ho detto superiormente, quelle di molti luoghi ove trovansi reliquie di antichi vulcani estinti. Aggiungendo all'acqua gasosa, preparata col metodo so-

(*) Vedi il secondo fascicolo del Nuovo Dizionario Universale Tecnologico (Venezia, Antonelli, 1831): nel quale all'articolo Acqua trovasi bellamente descritto quanto di più interessante e ingegnoso si immaginò per la preparazione delle Acque Acidule Artificiali.

pra descritto, i sali che queste acque contengono nelle medesime proporzioni, si ottengono acque minerali artificiali, somiglianti perfettamente alle naturali nelle loro proprietà mediche.

Le bevande spiritose che spumano quando si travasano, contengono acido carbonico, che si svolge con una lenta effervescenza: tali sono la birra, il vino di Sciampagna. L'acido carbonico vi è sviluppato dalla fermentazione, e ritenuto dalle pareti e dal turacciolo della bottiglia. Questi liquori spumano ancor più aggiungendovi lo zucchero, il che dipende dall' aria contenuta nei porri dello zucchero, che svolgendosi trascina l' acido carbonico, ma soprattutto dalla tendenza che ha quest' acido di riprendere la forma gasosa alla superficie dei corpi solidi immersi nell' acqua che lo ritiene in dissoluzione.

Il fenomeno prodotto dallo sviluppo dell' acido carbonico era conosciuto dagli antichi sotto il nome di *effervescenza*, e collocato da essi nel numero dei più importanti. Black fece vedere che dipende dallo sviluppo d' una specie di gas cui diede il nome di *aria fissa* perchè aveva trovato ch' esisteva allo stato solido in diversi corpi. Bergmann provò che questo gas è un acido, e lo chiamò *acido aereo;* inventò la maniera di combinarlo coll' acqua, e fece conoscere in gran parte come esso si comportava con gli alcali, le terre e i metalli.

L' acido carbonico è composto, secondo l' esperienze di Saussure, di 27, 36 parti di carbonio e 72, 64 di ossigeno. Quando il gas ossigeno si converte in gas acido carbonico, non cangia di volume. In conseguenza, il gas acido carbonico contiene un volume di ossigeno uguale al proprio. Si può dunque calcolare la composizione dell' acido carbonico dietro il suo peso specifico; poichè quello che pesa di più che il gas ossigeno deve essere carbonio. Si trova, dietro ciò, che quest' acido contiene 72, 35 parti di ossigeno; oppure, per produrlo, 100 parti di carbonio ne assorbono 261, 66 di ossigeno. Non è possibile determinare esattamente a quanto equivalgono

queste proporzioni in volumi. Alcuni chimici ammettono due volumi, uno di carbonio ed uno di ossigeno condensati per metà. Noi ammettiamo a preferenza, per motivi che svilupperò esponendo la teoria delle proporzioni chimiche, che il gas acido carbonico sia composto d' un volume di carbonio gasiforme e due volumi di gas ossigeno, e che questi tre volumi si sieno ridotti a due per la condensazione.

La sua capacità di saturazione è 36, 175, cioè a dire contiene due volte altrettanto ossigeno che ne contiene la base che lo neutralizza.

2. *Dell' acido ossalico.*

L' acido ossalico è stato scoperto da Scheele. La natura lo forma in certe piante, e si può produrlo artificialmente, facendo bollire alcune sostanze animali o vegetabili coll' acido nitrico diluito. La natura lo offre, ora allo stato libero come nei peli della cece *(Cicer arietinum)*, donde trasuda poco a poco quando se ne tagliano l' estremità; ora combinato colla potassa, e costituente un sursale, come nell' acetosella *(Oxalis acetosella)*. Questo sale cristallizza coll' evaporazione ben condotta del succo della pianta, e porta il nome di *sale d' acetosella*. Per trarne l' acido, si fa disciogliere nell' acqua calda e si versa una soluzione di carbonato potassico nel liquore finchè non si produca più effervescenza, cioè a dire finchè l' acido libero del sale sia perfettamente saturato. Allora si aggiunge una soluzione di acetato piombico finchè formasi un precipitato. L' acido acetico si combina colla potassa del sale di acetosella, mentre l' acido ossalico produce, coll' ossido piombico, un sale bianco e insolubile nell' acqua, che si riunisce al fondo del vase. Si feltra il miscuglio; e si lava bene il sale piombico con acqua calda, sul feltro, poi si fa diseccare fra carta asciugante. Cento parti di ossalato piombico secco si uniscono con 33 di acido solforico della densità 1, 85, diluito prima in sei volte altrettanta acqua, e si la-

scia il miscuglio in digestione per 24 ore, mescendolo sovente. L' acido solforico s' impadronisce dell' ossido piombico, col quale forma un solfato insolubile, e l' acido ossalico resta disciolto nell' acqua; si può farlo cristallizzare coll' evaporazione. Cristallizzatosi in parte, si evapora l' acqua madre, che fornisce ancor alcuni cristalli, e così si continua finchè se ne ottengono. A questa maniera si ottiene l' acido puro. Bisogna peraltro assicurarsi ch' esso non contenga acido solforico, una piccola porzione del quale può esistervi per non essersi esattamente osservate, decomponendo il sale piombico, le proporzioni richieste di acido solforico. A tale oggetto, si lascia cadere una goccia di cloruro baritico in una piccola quantità di acido ossalico; se non accade alcun precipitato, o se quello che formasi è solubile nell' acido nitrico, l' acido ossalico è esente di acido solforico. Nel caso contrario, bisogna metterlo in digestione con una certa quantità di ossalato piombico.

Il metodo seguito più ordinariamente per preparare l' acido ossalico, consiste a decomporre lo zucchero coll' acido nitrico. Si fanno disciogliere quattro parti di zucchero in ventiquattro di acido nitrico della densità 1,220; si riscalda la soluzione, in una storta, finchè l' acido comincia a decomporsi, e si mantiene a tale temperatura finchè svolgesi gas. Lo zucchero perde una parte del suo carbonio, che, combinandosi coll' ossigeno dell' acido nitrico, si converte in acido carbonico, il quale si svolge col gas ossido nitrico, ugualmente prodotto dalla decomposizione dell' acido nitrico. Il rimanente degli elementi dello zucchero si ossida a spese pure dell' acido nitrico, e produce un miscuglio di due acidi vegetabili, il malico e l' ossalico. Tostochè non isvolgesi più gas nella storta, si ritrae dal fuoco e si lascia raffreddare; l' acido ossalico cristallizza poco a poco, mentre l' acido malico resta in dissoluzione. Tolti i cristalli, si evapora di nuovo il liquido, e se ne ottengono ancor alcuni altri. L' acqua madre inspessita che resta alla fine riguardasi generalmente come acido malico; ma contiene anche molto acido nitrico

e un poco di acido ossalico. Se vi si aggiungono sei parti di acido nitrico, e si lasci in digestione, gran parte dell' acido malico può ancor convertirsi in acido ossalico. I cristalli peraltro ottenuti non sono puri; l' acqua madre gli penetra, gli colora talvolta in giallo, e contengono acido nitrico. Perciò si lasciano cadere in efflorescenza esposti in un luogo a mite temperatura: a tal modo la maggior parte dell' acido nitrico si dissipa coll' acqua di cristallizzazione; poi si fanno disciogliere nell' acqua e cristallizzare. Bisogna ripetere una o due volte questa operazione, per esser sicuri della purezza dell' acido. Senza tale avvertenza, il sovero del fiasco ove conservasi l' acido ossalico, ingiallisce poco a poco, come fosse stato intaccato dall' acido nitrico. Sedici parti di zucchero ne producono circa sei di acido ossalico. Si può ottenerne di più dal legno, dalla colla, dalla seta, dai peli e da varie altre sostanze animali e vegetabili; ma è meno puro.

I cristalli dell' acido ossalico sono in prismi accumulati, quando l' acido cristallizza rapidamente, e in tavolette più o meno massiccie, allorchè si formarono lentamente. Perdono la loro acqua di cristallizzazione all' aria libera, cadono in polvere, e pesano allora 0,28 meno di prima. Tuttavia l' acido in efflorescenza contiene ancora molta acqua: allorchè si unisce con cinque volte il suo peso di ossido piombico calcinato da poco, e ben macinato, irrorando il miscuglio con acqua, l' acido si combina coll' ossido, e abbandona la sua acqua, che si evapora per la disseccazione della massa.

Trovasi a tal modo che in 100 parti di acido ossalico non ve n' ha meno di 58 che si combinino coll' ossido piombico, e in conseguenza più di 42 erano costituite dall' acqua. Ora, i due terzi cioè 28 parti di quest' acqua erano acqua di cristallizzazione, della quale si avrebbe potuto spogliar l' acido senza ricorrere a un ossido straniero. Ma così non è delle 14 altre, che sarebbe stato impossibile separare senza sostituirvi un altro corpo ossidato pel quale l' acido avesse maggiore affinità.

Non conosciamo adunque maggiormente l'acido ossalico allo stato anidro di quello che l' acido clorico o l'acido nitrico, e quello che soggiacque all' efflorescenza è tuttavia un acido acquoso contenente un quinto di acqua. Esso ha un sapore acidissimo e allega i denti. Un grano di quest' acido, disciolto in mezza pinta di acqua, basta ad arrossare fortemente la tintura di tornasole. Per sè stesso non è volatile ; ma quando riscaldasi fortemente in vasi aperti, la superficie estrema di questi si copre d' uno strato minuto di cristalli delicati, che sono acido ossalico sublimato, probabilmente senza acqua di cristallizzazione. Si decompone colla distillazione, e produce un' acqua acida che non cristallizza ; non fornisce alcun olio, e si sublima in parte senza provare alterazione. Occorrono 100 parti di acqua a + 15 gradi per iscioglierne 11 $\frac{1}{2}$ di acido ossalico, e la soluzione ha il peso specifico di 1,045. I cristalli si rompono crepitando a misura che si disciolgono. Quando l' acido contiene acido nitrico, si discioglie in due volte il suo peso di acqua. La sua soluzione satura nell' acqua agisce come veleno sull' economia animale presa internamente. È solubile anche nell' alcoole. Introdotto nel gas cloro, allo stato di efflorescenza, assorbe questo gas, secondo Doebereiner, e produce con esso una massa solida bianca, che l'acqua decompone immantinente, con formazione di acido carbonico e di acido idroclorico.

L' acido ossalico ha tanti rapporti cogli acidi vegetali riguardo a tutte le sue proprietà, che, dietro questa analogia, saremmo indotti a collocarlo fra gli acidi di radicale composto. Esso non appartiene tuttavia a questa classe, poichè non contiene che carbonio ed ossigeno. Ma se, alla sua rassomiglianza cogli acidi a base di carbonio ed idrogeno, si aggiunge la sua origine vegetabile, esso non può appartenere che alla classe medesima di questi acidi.

Nell' analisi di quest' acido, da me eseguita colla maggior diligenza, io aveva trovato 33,222 parti di carbonio, 66,534 di ossigeno e 0,244 soltanto d' idrogeno ; vale a dire $\frac{1}{4}$ per cento: Siccome,

inoltre il carbonio vi è combinato coi tre quarti della quantità di ossigeno ch' esso contiene nella formazione dell' acido carbonico, erami sembrato che le proprietà dell' acido ossalico, molto superiori dell' acido carbonico relativamente alle affinità, non potevano essere spiegate che da un radicale composto, per quanto piccola fosse la quantità d' idrogeno.

Dulong, il quale si occupò parimente di questo oggetto, se ne fece ben altra idea. Egli considera l' acido in efflorescenza, nel quale io vedo acido ossalico acquoso, come il vero acido ossalico, nel quale sieno combinati insieme idrogeno ed acido carbonico per produrre una specie di idroacido. L' acido carbonico vi fa l' ufficio, secondo lui, d' un corpo alogeno, per esempio quello del cloro o del solfo nell' acido idroclorico o nell' acido idrosolforico. Questo idroacido si combina con alcune basi salificabili, la calce, per esempio, senza decomporsi; e quello ch' io considero ossalato calcico con acqua di cristallizzazione, sarebbe, in tale ipotesi, la combinazione anidra della calce con questo idroacido. Altre basi (che formano ossalati senz' acqua di cristallizzazione) sono decomposti dall' acido; l' idrogeno si combina coll' ossigeno della base e forma dell' acqua, mentre si produce una combinazione dell' acido carbonico col metallo, nella quale non entra menomamente l' idrogeno. Io ritornerò più a lungo su quest' idee di Dulong quando tratterò dei sali.

Spiegando siffatti fenomeni colle idee generalmente ricevute, ne segue che quello che noi consideriamo come l' acido ossalico anidro e non suscettibile di esistere a questo stato, deve essere una combinazione di carbonio coi tre quarti dell' ossigeno contenuto nell' acido carbonico, senza alcuna traccia d' idrogeno. Siccome è di rado possibile impiegare in un' analisi corpi totalmente privi di acqua senza che non si possa sospettarne una quantità corrispondente alla menoma proporzione d' idrogeno da me trovata nell' acido ossalico, io cercai altra via di convincermene. Van Mons aveva

scoperto che, quando si aggiunge l' acido ossalico ad una soluzione d' oro e si riscalda il miscuglio, si svolge gas acido carbonico, e si precipita l' oro. Allorchè un dato peso di acido ossalico è decomposto a questa maniera da una soluzione d' oro, anche l' idrogeno ch' esso contiene deve ripristinare una certa quantità di oro, e ne seguè, dal calcolo, che l' acido ossalico, supponendo che contenga un quarto per cento d' idrogeno, deve ripristinare un tredicesimo di oro di più che se fosse composto soltanto di carbonio e di ossigeno. Ora queste sperienze diedero per risultato che la quantità di oro ripristinato corrispondeva esattamente ad una tale composizione dell' acido ossalico ch' esso non conteneva punto d' idrogeno. Quest' acido risulta adunque di due volumi di carbonio e tre volumi di ossigeno, o, in peso, di 66,24 parti di ossigeno e 33,76 di carbonio, senza idrogeno; cioè a dire 100 parti di carbonio si combinano con 196,20 parti di ossigeno per produrlo.

Noi non possiamo spiegare il perchè l' acido ossalico sorpassi tanto in affinità l' acido carbonico, che contiene più ossigeno di esso, ma pensiamo questa circostanza debba dipendere dalle medesime cagioni, che, tra i prodotti della natura organica, danno origine a combinazioni degli stessi elementi le cui affinità offrono gran differenze, quantunque non ve ne abbiano che di debolissime nelle proporzioni di questi medesimi elementi. Io tratterò tale argomento più ampiamente nella chimica organica.

Doebereiner propose sostituire al nome di acido ossalico quello di *acido carbonoso*. Ma è evidente che, per le sue proprietà, l' acido carbonico trovasi, relativamente all' acido ossalico, in tutt' altro rapporto di quello che, per esempio, gli acidi solforico e fosforico relativamente agli acidi solforoso e fosforoso. Io non posso dunque approvare tale cangiamento di nome.

Quando si espongono ad una temperatura elevata le combinazioni dell' acido ossalico cogli ossidi metallici che non ritengono l' ossigeno fortemente, si svolge gas acido carbonico, e il metallo si

ripristina. Altri ossalati producono un miscuglio di gas acido carbonico e di gas ossido carbonico, e la base resta si pura ed al massimo di ossidazione, che allo stato di carbonato, o ridotta ad un minor grado di ossidazione.

Gli ossalati divengono ordinariamente, per alcuni istanti, grigio-bruni al momento in cui comincia la loro decomposizione; ciò prova che, senza il soccorso del fuoco, è rare volte possibile spogliare i sali dalle materie organiche che vi si possono trovar unite, e che basta una piccolissima quantità di queste materie per produrre l'effetto onde parliamo.

Se si versa l' acido solforico concentrato, soprattutto quello di Nordhausen, o l' acido fumante sull' acido ossalico cristallizzato o sugli ossalati, e si riscaldi il miscuglio, questi corpi si decompongono, secondo Doebereiner, e i gas acido e ossido carbonici si svolgono con effervescenza. Siffatto fenomeno dipende da ciò che l' acido ossalico non potendo sussistere allo stato di isolamento, quando viene separato dalla sua base o dalla sua acqua, mediante un acido più possente, senza potersi combinare con un altro corpo ossidato, riducesi in gas acido carbonico e in gas ossido carbonico, i quali si svolgono in volumi uguali. Allorchè si fa digerire l' acido ossalico con un surossido metallico si svolge il gas acido carbonico e si forma un ossalato metallico. Aggiungendo un acido qualunque tutto l' acido ossalico si trova decomposto.

In chimica, l' acido ossalico è considerabile a cagione della sua affinità per la calce, colla quale forma un sale pochissimo solubile. Perciò impiegasi come probatorio per riconoscere l' esistenza della calce, e adoprasi anche ad estrarre la calce in un' analisi.

La sua capacità di saturazione è 22,08. Contiene tre volte altrettanto ossigeno che ne contiene l' ossido dal quale viene neutralizzato; vale a dire l' ossigeno della base è precisamente nella quantità bastante a produrre l' acido carbonico coll' acido ossalico.

3. *Del gas ossido carbonico.*

Il gas *ossido carbonico* (*gas ossido di carbonio*) è stato scoperto da Priestley, che l'ottenne facendo roventare l'ossido zinchico, in una storta, con carbone in polvere, sperando trovar per tal via una prova dell'esistenza del flogisto. Ma Woodhouse riconobbe subito dopo la sua vera composizione, dimostrando, che quando si fa passare il gas acido carbonico in un tubo di ferro rovente sul carbone, una parte di questo si ossida a di lui spese e formasi un gas combustibile particolare, risultante da una combinazione di carbonio con meno ossigeno di quello contenuto nell'acido carbonico. Il gas ossido carbonico occupa un volume esattamente doppio di quello dell'acido da cui è stato prodotto.

Si ottiene anche questo gas facendo riscaldare gli ossidi metallici con più carbone che non ne abbisogna a ripristinarli. Ma il metodo che lo fornisce più abbondantemente e più facilmente, è quello di mescere tre parti di marmo rotto in piccoli pezzi con una parte di carbone di legno ben bruciato e polverizzato, e far roventare ogni cosa in un apparecchio simile a quello precedentemente descritto per isvolgere il gas ossigeno dal surossido manganico. In tal caso l'acido carbonico è convertito in gas ossido carbonico dal carbone, e la calce caustica è resa libera. Ho già detto che si può rendere caustica la barite carbonata col metodo stesso.

Il gas ossido di carbonio è quasi insolubile nell'acqua, la quale non ne assorbe che 0,062 del suo volume. Non ha odor nè sapore. È un poco più leggero dell'aria atmosferica; il suo peso specifico è 0, 9727. È infiammabile, e brucia nell'aria atmosferica con bella fiamma di azzurro chiaro, più risplendente che quella dell'alcoole. Mescolato col gas ossigeno e acceso, brucia a rilento, e richiede esattamente la metà del proprio volume d'ossigeno per bruciar in totalità: 100 misure di gas ossido carbonico e 50 di gas ossigeno ne producono 100 di gas acido carbonico; ne segue che questi gas si condensano di un

terzo del loro volume primitivo. Quindi bisogna che il volume del gas ossigeno sia esattamente raddoppiato acciocchè un volume di gas ossido carbonico risulti dalla sua combinazione col carbonio. Se si unisce questo gas con minore quantità di ossigeno, e si accende il miscuglio colla scintilla elettrica, brucia in parte, ma tutto l'ossigeno non trovasi consumato, e il miscuglio può essere ancor acceso una seconda volta o più di seguito da nuove scintille elettriche più forti. Se si unisce con aria atmosferica, in un barattolo allungato, per esempio in un eudiometro a idrogeno, e s' infiammi colla scintilla elettrica, brucia debolmente in maniera che vedesi una fiamma azzurra scendere lentamente nel barattolo. Anche il platino spugnoso determina questa combinazione alla temperatura ordinaria dell' atmosfera. La combustione del gas ossido carbonico nell' ossigeno non è accompagnata da produzione di acqua, per cui questo gas non contiene idrogeno. Se si mesce col gas idrogeno, e si faccia passare il miscuglio attraverso un tubo di vetro roventato a bianchezza, questo tubo annerisce pel carbonio che vi si depone. Mescolato col gas solfido idrico e diretto attraverso un tubo rovente depone un poco di solfo.

Gli animali periscono immediatamente nel gas ossido carbonico, e gli uomini che sperimentarono di respirarlo caddero svenuti. Si forma tutte le volte che il carbone brucia senza ricevere la quantità necessaria di ossigeno per farlo passare allo stato di gas acido carbonico. La piccola fiamma azzurra che si scorge talvolta sopra il carbone acceso nei nostri fornelli, proviene da questo gas spinto da una corrente di aria fuori delle brace e portato alla superficie, ove esso brucia.

Questo gas non contrae alcuna combinazione cogli alcali, colle terre, nè cogli ossidi metallici. Non prova alterazione per l' azione degli acidi con cui si agita, nemmeno coi più concentrati. Risulta da un volume di carbonio e un volume di ossigeno, senza contrazione, od in peso di 43,32 parti del primo e 5668 di ossigeno; vale a dire, per produrlo, 100 parti di carbonio ne assorbono 130,83 di ossigeno, la metà di quello che è necessario a produrre l'acido carbonico.

Dell' ossiclorido carbonico.

Il gas ossido carbonico può combinarsi col cloro; ne risulta un gas particolare scoperto da Giovanni Davy, il quale gli diede il nome improprio di *fosgene*, perchè i gas che lo costituiscono non si combinano che sotto l'influenza immediata della luce solare. Io lo chiamerò *ossiclorido carbonico.*

Allorchè si unisce il gas ossido carbonico con un volume uguale al proprio di gas cloro, e si espone il miscuglio all'immediata azione dei raggi del sole, i due gas si combinano insieme, il colore sparisce poco a poco, e, dopo qualche tempo, il miscuglio totalmente scolorito trovasi ridotto alla metà del primitivo volume. Esso possede allora proprietà affatto differenti; ha un odore particolare, acido, piccante, che non somiglia a quello del cloro; irrita fortemente gli occhi le narici e la trachea. Ma abbisogna che i due gas che lo producono sieno scevri di acqua, senza di che formerebbesi acido idroclorico e acido carbonico per la decomposizione di essa. Il miglior metodo per operare il miscuglio dei due gas, consiste ad estrar l'aria da un pallone di vetro, e riempirlo di gas ossido carbonico condottovi per un tubo di vetro riempito per tutta la sua lunghezza di cloruro calcico, che assorbe interamente l'umidità di questo gas. Si vuota una seconda volta il pallone per esaurirlo dell'ultime porzioni di aria restatavi la prima volta, e mescolatasi col gas. Dopo ciò, vi s'introduce una quantità di gas ossido carbonico che lo riempia per metà; poi si finisce di riempirlo con cloro gasoso, fattosi ugualmente passare sopra il cloruro calcico per diseccarlo. Si chiude la valvula, e si espone il pallone per alcuni istanti alla luce del sole. Allorchè il gas ha perduto il suo colore, si può aggiungervi ancora una quantità di cloro gasoso equivalente al quarto del volume del pallone, poi riempirlo interamente di gas ossido carbonico, e rimetterlo al sole, sotto l'influenza del quale formasi nuovo ossiclorido carbonico. Se non si

ha una misura esatta, è meglio mettervi un leggiero eccesso di gas ossido carbonico, non venendo da ciò alterato il carattere del prodotto.

Il gas ossiclorido carbonico ha un peso specifico di 3,438. È adunque uno dei gas più gravi che si conoscano. L'alcoole ne assorbe sino dodici volte il proprio volume, non lo decompone punto, s'impregna del suo odore e del suo sapore. Al contrario l'acqua lo decompone in pochi istanti: formasi un acido idroclorico che viene assorbito da essa; e se il volume del liquido è in poca quantità, resta un volume di gas acido carbonico assolutamente uguale a quello che l'ossiclorido carbonico occupava prima dell' esperienza.

Se si espone questo gas all'azione di diversi metalli, anche di quelli che non esercitano d'altronde possenti affinità, come l' arsenico e l' antimonio, è decomposto da essi, e ridotto allo stato di ossido carbonico, poichè il cloro ha più affinità pel metallo che per l' ossido; si ottiene un cloruro metallico per prodotto dell' esperienza. Allorchè al contrario il gas agisce sugli ossidi metallici, il risultato varia secondo la natura di essi: ora il gas è assorbito in totalità, ora formasi un cloruro metallico, e rimane un volume di gas acido carbonico ugnale a quello dell' ossiclorido carbonico.

Il gas ossiclorido carbonico non detona nè coll' idrogeno nè coll' ossigeno; ma mescendolo all' idrogeno e all' ossigeno ad un tempo, e acceso il miscuglio col mezzo della scintilla elettrica, si converte in gas acido carbonico e in acido idroclorico.

Quando si unisce questo gas coll' ammoniaca gasosa, un volume di esso ne condensa quattro di ammoniaca, e formasi un doppio sale anidro con eccesso di ammoniaca, che l' acqua decompone pruducendo un cloruro ammonico neutro, che si può separare dal carbonato ammonico e dall' ammoniaca in eccesso.

Dell' ossiclorido carbosolforoso.

Questa singolare combinazione è stata scoperta, nel 1812, da Alessandro Marcet e da me. Allorchè si versa in un vase incompletamente chiuso un dato peso di solfido carbonico con 16 volte altrettanto di un miscuglio di acido nitrico e acido idroclorico, ambidue concentrati, il solfido prende dapprima una tinta gialla rossastra; poi acquista poco a poco maggior consistenza e un colore più chiaro; dopo due altre settimane, trovasi convertito in una massa bianca e cristallina, che ha l' apparenza della canfora. Ottiensi più rapidamente questo composto esponendo il solfido carbonico all'azione del cloro gasoso umido. Quando il cloro è secco, non se ne forma più, perchè allora il cloro trovasi assorbito dal solfidocarbonico, da cui si può separarlo mediante il calore.

Questa massa bianca è una combinazione anidra di cloro e di ossigeno con solfo e carbonio. Essa ha un odore acre, disaggradevole, un poco analogo a quello del clornro di solfo. Il suo sapore è bruciante, poi cidulo. Non agisce sulla carta di tornasole secca; ma quando è umida la arrossa fortemente in pochi istanti. Si fonde mediante il calore con molta facilità e cristallizza col raffreddamento. Si può stillarla ad una temperatura elevata senza che soggiaccia ad alcuna alterazione. Riscaldata in vasi chiusi, si sublima sulle loro pareti, assolutamente come la canfora, e produce piccoli cristalli scoloriti e limpidi, che sembrano cubici. L' acqua non la discioglie, e quando si fa riscaldare con essa, la attraversa in gran parte sotto forma di vapori; mentre una porzione poco considerabile si decompone, lasciando una porzione di acidi idroclorico e solforoso disciolti nell' acqua, e svolgendo acido carbonico sotto forma gasosa. Se si lascia lungamente a contatto coll' acqua, si decompone poco a poco, e l' acqua diviene acida.

La disciolgono l' etere, l' alcoole, gli oli grassi e volatili, e il solfido carbonico. La sua dissoluzione alcoolica ha un sapore acidissimo ed estremamente disaggradevole. Aggiuntavi una soluzione di nitrato

argentico nell' alcoole, non si produce da principio alcun precipitato; ma dopo qualche istante se ne vede formarsi uno che aumenta poco a poco. Se s' immerge un pezzo di zinco nella soluzione alcoolica, il metallo vi si discioglie con isviluppo di un gas che esala un odor fetido insopportabile. Versando l' acqua nella soluzione alcoolica, la maggior parte della sostanza, tenuta in dissoluzione dall' alcoole, si precipita. La potassa caustica la discioglie lentamente e senza residuo: la dissoluzione contiene la potassa combinata con l' acido solforoso e coll' acido carbonico, ed inoltre un cloruro potassico. Facendo passare questo composto sotto forma di vapori sopra il ferro metallico rovente, si decompone del pari con produzione di cloruro e di solfuro ferrosi, mentre un miscuglio gasoso di acido carbonico e di ossido carbonico si sviluppa.

Questo corpo contiene quattro volumi di cloro, due di ossigeno, uno di solfo ed uno di carbonio. Esso è composto, per 100 parti in peso, di 64, 96 di cloro, 14, 68 di ossigeno, 14, 76 di solfo e 5, 60 di carbonio. Non è facile indovinare come questi quattro corpi semplici vi si trovino combinati. Il più probabile è che risulti da una combinazione di ossiclorido carbonico con una combinazione corrispondente di solfo, cui potrebbesi dare il nome di *ossiclorido solforoso*.

8. DELL' ACIDO BORICO.

La natura ci offre l' acido borico sì allo stato libero che in combinazione con alcali o terre, particolarmente colla soda. Quest'ultima combinazione costituisce il sale conosciuto in commercio sotto il nome di *borace*. Trovasi l' acido borico libero nell' isola di Vulcano, e nelle vicinanze di Toscana, a Sasso (ove i mineralogisti lo chiamarono *sassolino)*, in fosse e maremme, sul pendio di alcune montagne. Fra queste fosse il *lagone cerchiajo* sul *Monte Rotondo*, è il più considerabile, benchè non abbia che dieci tese di lunghezza e sette di larghezza. Intorno questi ammassi di acqua si sollevano dalla montagna alcuni vapori

che, al pari dell' acqua delle maremme medesime, contengono acido borico, unito a borato e solfato ammonici, vetriolo di ferro, solfato calcico e varii altri sali. Il suolo di tutti quei dintorni, principalmente lungo i fossati, copresi di efflorescenze saline, formate la più parte di acido borico, contenente inoltre alcuni sali ammonici mescolati con borato e solfato alluminici e con ossido ferrico.

Ordinariamente si trae l' acido borico dal borace, facendolo disciogliere in quattro parti d' acqua bollente, feltrando il liquore, e aggiungendovi il quarto del suo peso di acido solforico concentrato: questo si combina colla soda, produce un solfato, e l'acido borico cristallizza pel raffreddamento. Si fa sgocciolare su carta asciugante, si ridiscioglie in acqua bollente, e si fa cristallizzare di nuovo: esso tuttavia contiene alquanto acido solforico probabilmente allo stato di chimica combinazione. Per ispogliarnelo, si fa fondere, a calore rovente, in un crogiuolo di platino; poi si ridiscioglie nell' acqua che si fa cristallizzare.

Quest' acido cristallizza in iscaglie brillanti ed untuose al tatto. Non ha alcun odore. Il suo sapore è debole e appena acidulo. Arrossa debolmente la carta di tornasole. A + 20 gradi, esige 25,66 parti di acqua per disciogliersi; e non ne occorrono che 2,97 a + 100 gradi. Mediante i vapori acquei può essere volatilizzato e sublimato in piccola porzione; ma solo esso è fisso e si fonde prima di roventarsi in un vetro capace di disciogliersi nell'acqua. Allorchè l'acido borico fuso, avendo ripreso la forma solida, si spezza e screpola, ogni fessura, secondo l'osservazione di Dumas, diviene luminosa un istante nell'oscurità, al momento della sua produzione; questo sembra essere un fenomeno elettrico analogo a quello che si scorge quando si sdoppia rapidamente, in un luogo oscuro, una carta fessa ad uno dei suoi angoli.

Il peso specifico dell' acido borico fuso è 1,83 e quello dell' acido cristallizzato 1,48. Si discioglie nell' alcoole, e la soluzione brucia con bella fiamma verde: tinge la carta di curcuma in bruno, assolutamente come farebbe un alcali, e il colore diviene ancora più bruno dopo l'evaporazione dell' alcoole. L'acido borico si volatilizza coi vapori dell'al-

coole come con quelli dell' acqua, in maniera che l' alcoole distillato ne contiene una quantità considerabile. Alla temperatura ordinaria dell' atmosfera, è uno degli acidi più deboli conosciuti; ma al calore rovente scaccia la più parte degli acidi più volatili di esso.

L' acido borico cristallizzato è un acido acquoso contenente inoltre un' acqua di cristallizzazione. Perde qnest' ultima porzione di acqua a un dolce calore, e diviene efflorescente: la stessa acqua ch'è combinata con lui a modo di base, lo abbandona ad una temperatura poco più elevata della precedente. Fuso, attrae l'umidità dell' aria, si stempera nei vasi aperti: 100 parti di acido cristallizzato ne contengono 43,62 di acqua, metà della quale è acqua di cristallizzazione.

L' acido borico contiene 100 parti di boro combinate con 220,307 di ossigeno: vale a dire 100 parti contengono 31,22 di boro e 68,78 di ossigeno. Si combina colle basi salificabili in sì gran numero di proporzioni, e vi è ritenuto per sì deboli affinità, ch' è difficile determinare quali di queste combinazioni si debbano considerar come neutre o perfettamente saturate. Noi ammettiamo però, e con qualche probabilità, che il borace (borato sodico naturale) sia una combinazione neutra dell'acido colla soda; in questo sale la capacità di saturazione dell' acido borico è un sesto dell' ossigeno, che contiene cioè a dire 11,468, ma vi sono alcuni borati nei quali l' ossigeno dell'acido sta a quello della base come 12, 6, 4, 5, 2 ad 1.

Adoprasi l' acido borico in medicina. Gli antichi lo distinguevano sotto il nome di *sale sedativo di Homberg*. L' acido borico naturale d' Italia serve alla preparazione del borace artifiziale.

9. DELL' ACIDO SILICICO

L' *acido silicico (silice)* è la sostanza che abbonda maggiormente nella massa solida del nostro pianeta. Esso costituisce la base di un gran numero di minerali: tra gli altri della selce o pietra da fuoco, del gres, del cristallo di rocca, dell'amatista, della calcedonia, della cornalina, dell' agata, dell' opale, ec. Le sue proprietà e la maniera con cui si com-

porta cogli altri corpi, vennero esaminate per la prima volta dall'immortale Bergman.

Quest'acido è puro nel cristallo di rocca, ed anche nel quarzo lattiginoso, nel quale non trovasi che unito con una traccia di ossido ferrico, sovente incalcolabile. Tuttavia siamo sempre obbligati, quando vuolsi impiegarlo in esperimenti chimici, di depurarlo da tutte le sostanze straniere che vi si possono trovare accidentalmente mescolate. Lo si ottiene perfettamente puro e nel tempo stesso al più alto grado di divisione, prendendo il precipitato che formasi quando il gas fluorido silicico è ricevuto nell'acqua, lavandolo due volte, diseccandolo e facendolo roventardolcemente, per iscacciare fino alle ultime tracce di fluorido silicico. L'acido silicico è allora sì leggero che basta un soffio a sollevarlo. Ordinariamente si trae dai minerali siliciferi, per esempio dal quarzo, dal feldspato, dalla sabbia e da vari altri, adoperando il seguente metodo. Si polverizza il minerale; si fa fondere con quattro parti di carbonato potassico; oppure si fondono in un crogiuolo di platino parti uguali di carbonato potassico e di carbonato sodico, che sono fusibili ad una temperatura poco elevata, e si aggiunge poco a poco alla massa fusa il minerale ridotto in polvere. A misura che questo cade nella massa, si svolge gas acido carbonico con effervescenza. Si continua ad aggiungere minerale finchè si produce l'effervescenza. La massa raffreddata si discioglie nell'acido idroclorico diluito, il quale s'impadronisce tanto dell'acido silicico che degli alcali; si feltra il liquore e si evapora a secchezza. Quando la massa salina è perfettamente secca, s'imbeve di acido idroclorico concentrato, per privarla d'ogni traccia di ossido ferrico e di allumina che vi ci possa esser deposta, e dopo un paio d'ore si lava la massa acida con acqua calda. L'acido silicico resta senza disciogliersi. Si disecca bene e si fa roventare.

In questo stato esso è bianco, polveroso e ruvido al tatto. Stritola sotto i denti. È assolutamente insolubile nell'acqua, negli acidi e nella più parte dei liquidi. Il suo peso specifico è 2, 66. Al calore più intenso dei nostri fornelli non si fonde, ma alla fiamma d'una lampa-

da a spirito di vino alimentata dal gas ossigeno, si fonde in un vetro limpido e scolorito.

Incontrasi frequentemente l' acido silicico cristallizzato in natura. La sua forma più ordinaria è un prisma a sei piani, terminato da una piramide a sei facce. Talvolta manca il prisma, e le piramidi sono congiunte base a base.

L' acido silicico è pur suscettibile di sciogliers' nell' acqua e negli acidi; ma occorre a tale oggetto la riunione d' varie circostanze. Allorchè quest' acido venne diseccato e roventato al fuoco, esso è insolubile nell' acqua; senza di questo è sempre capace di sciogliervisi in piccola quantità. Tuttavia questa sua solubilità varia parimenti secondo diverse circostanze. Ho già fatto osservare precedentemente che il solfido silicico si discioglie completamente nell' acqua, e che puossi ottenere così una dissoluzione tanto carica di silice, che divenga gelatinosa dopo essere stata evaporata leggermente. Si discioglie ugualmente una grande quantità di silice nell' acqua allorchè si decompone il clorido silicico e il fluorido silicico col mezzo dell' acqua. L'acido silicico così ottenuto si discioglie continuamente quando si vuole lavarlo con acqua pura. Quello ottenuto col metodo precedente è completamente solubile, anche dopo essere stato roventato nelle soluzioni dei carbonati potassico e sodico, quando si fanno bollire con esse. Se la soluzione è concentrata, si rappiglia in gelatina col raffreddamento. Diluita con acqua bollente, l' acido silicico vi si mantiene disciolto, anche dopo raffreddata, e soltanto scorso alcun tempo lascia deporne un poco, se il carbonato alcalino n' era saturato. In questa operazione non si svolge acido carbonico. Tale maniera di comportarsi dell'acido silicico restò sconosciuta fino a questi ultimi tempi, malgrado il gran numero di maniere con cui fu trattato nelle analisi minerali. Essa venne scoperta da C. H. Pfaff, che prese da principio la silice così disciolta per una terra particolare. La natura sembra impiegar questo mezzo di dissoluzione, almeno per disciogliere le grandi quantità di acido silicico contenute nelle acque termali alcaline.

Nelle acque non alcaline quest'acido sembra disciolto dalla sola acqua; imperciocchè le acque di tutte le nostre sorgenti ne contengono, e assai sovente vi abbonda più che in altre sostanze in esse contenute. Non si può separarnelo che coll'evaporazione dell'acqua. Klaproth ne trovò fino nove grani in 100 pollici cubici nella sorgente calda alcalina di Reikum in Islanda; i getti bollenti del Geyser depongono, intorno al cratere, a misura che l'acqua si raffredda o si evapora, una incrostazione di acido silicico unito con uno e mezzo per 100 di allumina e un mezzo per 100 di ossido ferrico; finalmente noi abbiamo motivi gravissimi per congetturare che la maggior parte del cristallo di rocca (acido silicico cristallizzato), e tutte le agate e calcedonie si sieno deposte da una dissoluzione nell'acqua.

L'acido silicico può disciogliersi negli acidi allorchè siasi prima fuso o calcinato con un alcali; la massa calcinata che risulta da tale operazione si discioglie negli acidi e più particolarmente nell'acido idroclorico. L'acido silicico si prepara di nuovo coll'evaporazione, e tosto il liquore rappigliasi in una gelatina limpida e trasparente, sì tenace, che si può rovesciare il vase senza che ne cada una goccia. Questa gelatina si fende a misura che l'acqua si evapora, e diviene simile ad una gomma secca. Dopo la diseccazione completa, la massa rappresenta una polvere bianca, divenuta insolubile nell'acqua e negli acidi. In questo stato, la silice contiene una certa quantità di acqua che lascia scappare nella calcinazione; ma questa acqua è sempre igroscopica, e non ho giammai potuto trovare che esista una combinazione di acido silicico coll'acqua corrispondente agli acidi acquosi.

Non v'ha che un solo acido, l'acido idrofluorico, del quale parlerò in altro luogo, che disciolga l'acido silicico secco o calcinato.

L'acido silicico è composto di 48,04 di silicico e 51,96 di ossigeno. La sua capacità di saturazione varia come quella dell'acido borico. Noi consideriamo come sue combinazioni neutre quelle nelle quali la sua capacità di saturazione è un terzo della quantità di ossigeno che contiene, cioè a dire di 17,32. Del resto, essa è talvolta nei

silicati, che formano la maggior parte del regno minerale, di un sesto o di un quarto, ma ordinariamente di un terzo, d'una metà, od anche uguale alla quantità di ossigeno dell'acido, senza poter dire realmente che una combinazione sia più neutra che l'altra. La maggior parte di questi sali hanno di particolare, che gli acidi forti non possono decomporli per via umida. Ve n'ha anche molti che resistono all'acido idrofluorico, quantunque d'altronde questo disciolga sempre l'acido silicico quando si trova allo stato libero.

L'acido silicico fa parte essenziale del vetro, che devesi considerare come un miscuglio di silicati potassico, sodico, calcico, e talvolta ferroso e piombico fusi insieme. Io parlerò specialmente del vetro e della sua composizione trattando del silicato sodico. L'acido silicico è uno dei principali elementi della maiolica e della porcellana, delle quali tratterò parlando dell'allumina. Esso, finalmente, entra nella composizione dei cementi. Il cristallo di rocca, l'amatista e l'opale, dopo essere state polite, s'impiegano come oggetti d'ornamento, e si comprendono tra le pietre preziose di un ordine inferiore. Si poliscono pure la calcedonia, la cornalina, l'agata a differenti oggetti, per esempio per farne mortai e macinelli d'una grande durezza.

B. DEGLI OSSIACIDI DI RADICALE COMPOSTO.

Imparata a conoscere la differenza che esiste fra i prodotti della natura organica e quelli della natura inorganica, e del pari la differente maniera con cui i loro elementi sono ripartiti fra essi, abbiamo trovato che questa differenza consiste principalmente in ciò che, *nella natura inorganica, tutti i corpi ossidati hanno un radicale semplice, mentre le sostanze organiche sono composte di ossidi il cui radicale è composto.* Nelle materie vegetali, il radicale è formato generalmente di carbonio e d'idrogeno, mentre nelle materie animali, lo è di carbonio, d'idrogeno e di nitrogeno. *Acido di radicale composto* è dunque una espressione sinonima di acido prove-

niente da una sorgente organica, sia che provenga dal regno animale o dal vegetale.

Non ne segue per gli acidi d'origine organica, considerati in una maniera generale, come avviene per quelli di origine inorganica, che lo stesso radicale abbia diversi gradi di ossidazione, i quali aumentino in proporzioni multiple, simili a quelle che abbiamo trovato negli acidi di radicale semplice. Ben diversamente, le combinazioni non si fanno che in una sola proporzione; e allorchè vuolsi aggiungere o sottrarre l'ossigeno, il rapporto fra gli elementi dei radicali medesimi cangia, in maniera che si produce un corpo affatto nuovo. Peraltro quasi nulla può dirsi di certo a tale proposito; imperciocchè vi sono pochissimi di quesli corpi che sieno stati finora analizzati colla precisione che siamo in diritto di esigere. Fra gli acidi analizzati fino oggi, gli acidi formico citrico succinico e gallico hanno un radicale la cui composizione, perfettamente simile sotto il rapporto delle proporzioni reciproche degli elementi, può essere rappresentato da un volume di carbonio e uno d'idrogeno. Ora se ci figuriamo questi due volumi riuniti in un unico volume di radicale, la composizione di quattro acidi calcolata dietro le analisi, delle quali io darò i risultati trattando di ciascuno di essi in particolare, può esser espressa nella seguente maniera:

	volume del radicale	volume dell'ossigeno
Acido formico	2	3
Acido citrico	1	1
Acido succinico	4	3
Acido gallico	3	1

Queste proporzioni indicano in conseguenza che noi ci troviamo in una situazione ben differente da quella donde usciamo ed entriamo già nel dominio della chimica organica.

Del resto il carbonio e l'idrogeno possono combinarsi in un gran

numero di proporzioni differenti per produrre i radicali di acido. Così, per esempio, il radicale dell'acido acetico è composto di due volumi di carbonio e tre d'idrogeno, quello dell'acido tartrico di quattro volumi di carbonio e cinque d'idrogeno, quello dell'acido mucico di tre volumi di carbonio e cinque d'idrogeno, ec.

Il numero degli acidi composti di carbonio, d' idrogeno e ossigeno è considerabilissimo; e siccome si comincia ad applicar parimenti la denominazione di acido ai corpi che possedono le proprietà acide a minor grado, si può presumere che questo numero aumenterà molto allorchè dopo avere approfondate tutte le parti della natura inorganica si dirigeranno più generalmente le ricerche verso quelle della natura organica. La prima parte di questa opera essendo consacrata alla chimica inorganica, gli acidi di radicale composto non avrebbero dovuto appartenervi; ma siccome lo studio della chimica inorganica esige che se ne conoscano alcuni, io darò qui la storia dei principali.

Gli *acidi di origine organica* si dividono, riguardo alle loro proprietà, in due classi, *forti* e *deboli*.

Gli *acidi forti* hanno in generale una composizione più semplice, ed una maggior capacità di saturazione; e sia ch' esistano interamente formati nella natura organica, sia che si possano prepararli coi di lei prodotti, costituiscono sempre una sola e medesima sostanza chimica. Alcuni gareggiano coi più forti acidi minerali, relativamente all' energia delle loro affinità; ma è impossibile concepire il perchè uno di essi sia più forte che l' altro. Nella natura inorganica l'affinità di un acido dipende principalmente dal suo radicale; nella natura organica al contrario, i radicali sono sempre gli stessi; i loro elementi sono soltanto combinati insieme in proporzioni variabili, e in tal modo da potersi scorgere facilmente che nessuno degli elementi prende parte al grado di affinità, dipendendo questo dalla modificazione particolare cui il radicale soggiace quando formasi il corpo ossidato nella natura organica, il quale cangia allorchè i suoi elementi si combinano in altre proporzioni.

Gli *acidi deboli* hanno una composizione più complessa, quantunque il numero dei loro elementi sia lo stesso. La loro capacità di saturazione è debole e ciascuno di essi è prodotto da corpi organizzati differenti, con piccole modificazioni nelle sue proprietà, in maniera che presentano alcune differenze corrispondenti a quelle dei corpi organizzati medesimi e fanno altrettante specie di uno stesso genere. Così, per esempio, il tannino appartiene a questa classe: quantunque sprovveduto di sapore acido possede gli stessi caratteri degli acidi, poichè arrossa la carta di tornasole, e con gli alcali, le terre e gli ossidi metallici produce altrettanti sali particolari, dotati di differenti gradi di saturazione. Ma ogni pianta contenente tannino ne fornisce una specie particolare; di maniera che quello della corteccia di quercia, quello della corteccia di china, quello del kino, ec. sono altrettante differenti specie di un solo e medesimo genere.

In generale, allorchè per determinare se un corpo appartenga alla classe degli acidi, si prende per punto fondamentale la maniera con cui si comporta con gli alcali, le terre e gli ossidi metallici, si trova che, ad eccezione di alcune basi salificabili vegetali, vi ha appena un solo dei prodotti del regno vegetale che non possa essere collocato per qualche titolo fra gli acidi, o che non possa combinarsi con gli alcali, le terre e gli ossidi metallici, e far l'ufficio di un acido in queste combinazioni.

Io passo a descrivere gli acidi più osservabili che s' incontrano ovunque sotto la medesima modificazione, e indicherò la loro composizione tanto in volumi relativi dei loro principii costituenti, che in parti centesimali per quanto essa è conosciuta; ma per tutto ciò che concerne le ricerche teoriche intorno le questioni di sapere sotto qual punto di vista si può ravvisare la loro composizione, e come sia che corpi i quali si accostano tanto gli uni agli altri, relativamente alla loro composizione numerica presentino sì grandi differenze in tutte le altre lor proprietà, io rimando il lettore alla parte nella quale tratterò della chimica organica.

Gli acidi di radicale composto s' incontrano interamente formati

nei corpi organizzati, o non si formano che dopo la loro morte, o finalmente sono estratti dai loro prodotti. Così, per esempio, l' acido acetico è prodotto dalla fermentazione, l'acido mucico e l' acido ossalico lo sono dall' azione dell' acido nitrico, l' acido acetico e gli acidi empireumatici dalla distillazione secca, ec.: ma accade sovente che uno di questi acidi, che noi d' ordinario produciamo col soccorso dell' arte, incontrisi anche nella natura vivente.

1. *Dell' acido acetico.*

L' *acido acetico* non è formato che da corpi organizzati; ma può prodursi in moltissime maniere differenti. Quella che ne fornisce maggiormente, è la specie di fermentazione chiamata *acida o acetosa.* Risulta anche dalla distillazione secca delle materie vegetali e animali, o dall' azione degli acidi minerali su queste sostanze. Esso è ugualmente un prodotto della vegetazione, della putrefazione del terricio nei luoghi pantanosi, ec. Ritornerò a tempo e luogo su questi diversi punti, e mi limiterò ora a parlare della produzione dell' acido acetico nel suo stato di perfetta purezza.

L' acido ordinario, che si distingue sotto il nome di *aceto* e che deve la sua origine alla fermentazione, trovasi diluito in una grande quantità di acqua, e mescolato con varie sostanze vegetali. Lo si spoglia di queste ultime sostanze colla distillazione; ma l' aceto stillato contiene tuttavia molta acqua, della quale bisogna ugualmente spogliarlo. Lo si satura a tale oggetto con un alcali, una terra od un ossido metallico, si evapora la combinazione fino a secchezza, e se ne separa poi l' acido acetico col mezzo dell' acido solforico.

Io dirò come si estrae l' acido acetico dai prodotti della distillazione secca del legno, quando offrirò la descrizione di questi prodotti.

Il mezzo men dispendioso per preparare l'acido acetico, consiste a prendere l' acetato piombico perfettamente in efflorescenza (conosciuto sotto il nome di *sale di saturno*), introdurlo in una storta di vetro

tubulata, versarvi sopra i tre decimi del suo peso, od un poco meno di acido solforico concentrato della densità 1,85, e ben mescere la massa immantinente con un tubo di vetro, affinchè l'acido e il sale sieno a contatto l'uno coll'altro su tutti i punti. Si sarà prima adattato un recipiente secco alla storta, otturate tutte le giunture con vescica bagnata, e aspettato che questa siasi quasi diseccata prima d'introdurvi il sale e l'acido. Si espone così la storta sopra un bagno di sabbia ad una temperatura sì moderata che l'acido possa ben distillare senza che la massa posta al fondo divenga empireumatica. Affine di accelerare la distillazione, è bene che la porzione della storta ch'è fuori della sabbia, sia coperta con un cappello di cartone, grande per modo che non tocchi il vetro, e impedisca che si raffreddi per l'aria ambiente. Queste disposizioni hanno il vantaggio che il gas passa di seguito nel collo della storta e vi si condensa, e quando il coperchio di cartone è ben situato, la distillazione procede altrettanto meglio ad una temperatura moderata che in qualunque altra maniera. L'acido solforico combinandosi coll'ossido piombico lascia scappare l'acqua che gli era unita chimicamente, e che viene ripresa dall'acido acetico, col quale passa nel recipiente. Tuttavia, qualunque precauzione si prenda, l'acido acetico ottenuto è sempre mescolato con un poco di acido solforoso che gli comunica un odore di solfo bruciato. Si può privarnelo aggiungendovi piccola quantità di surossido piombico bruno, il cui ossigeno eccedente converte bentosto l'acido solforoso in acido solforico, il quale combinasi poi coll'ossido piombico, e produce un sale insolubile nell'acido acetico. Se la prima porzione di surossido piombico, dopo essere passata dal bruno al bianco, non per anche distrusse l'odore, se ne aggiunge una seconda colla quale si agita bene l'acido. Tosto che si scorge essere sparito l'odore di acido solforoso e quello dell'acido acetico, si manifesta puro e schietto, si decanta l'acido separandolo dall'ossido piombico, giacchè, esso soggiornandovi lungamente, toglierebbe l'eccesso di ossigeno al surossido piombico e discioglierebbe l'ossido. Per assicurarsi pienamente che l'acido non contenga

piombo, si distilla di nuovo; ma tale precauzione non è necessaria, quando non si adopera che ad essere inspirato.

Se vuolsi ottenere un acido acetico al maggior grado di concentrazione, bisogna che il sale piombico adoperato per ottenerlo sia ridotto in perfetta efflorescenza. Vi si perviene lasciandolo esposto ad un'aria secca, la cui temperatura sia di + 30 a + 40 gradi: ma l' operazione esige in tal caso molto tempo, e volendo accelerarla col soccorso del calore, il sale si fonde nella propria acqua di cristallizzazione, il che rende ancor più difficile la sua efflorescenza, e lo espone a divenire empireumatico. È meglio dunque servirsi di una macchina pneumatica, e ridurre efflorescente il sale piombico, finamente polverizzato, nel vuoto, dopo avervi posto un vase piatto contenente acido solforico concentrato, secondo il metodo che feci conoscere precedentemente (T. I, p, 95). Il sale perde allora la sua acqua di cristallizzazione in 24 ore o tutto al più in 36, e si riduce in una polvere fina e bianca. Se si credesse che l' efflorescenza non fosse perfetta, si potrebbe compirla esponendo la polvere ancor per un'ora, all'aria libera, alla temperatura di + 100 gradi; poichè allora il sale non è più in istato di fondersi. Conviene ancora, nella distillazione, non mettervi un eccesso di acido solforico: perchè questo eccesso ordinariamente riducesi in gran parte allo stato di acido solforoso per l'azione dell' acido acetico.

Non ancor si pervenne ad ottenere l' acido acetico scevro di acqua, come non si ottennero nemmeno gli acidi nitrico, clorico ed altri allo stato anidro; e il maggior grado di concentrazione che gli possiamo far acquistare, è quello nel quale esso non contiene rigorosamente che la quantità di acqua equivalente, per la quantità di ossigeno che rappresenta, a quella che si sostituirebbe da un altro corpo ossidato, quantità che arriva per esso a 14,89 per cento. I metodi indicati per la preparazione dell' acido acetico concentrato in generale, tendono frequentemente a privarlo di quest'acqua, senza di cui non potrebbe sussistere: perciò, in tutti questi metodi, una parte dell'acido stesso si decompone per produrre l' acqua necessaria al rimanente; e la quantità

restante di principii costituenti della porzione decomposta, forma un liquido particolare, spiritoso e combustibile. Questo liquido, scoperto da Chenevix, porta il nome di spirito *piroacetico*, e si mesce coll'acido acetico.

I metodi più comuni per la preparazione dell' acido acetico che trovansi nelle opere sono i seguenti:

1.° S'introduce l' acetato rameico cristallizzato in istorta di vetro, e se ne ritrae l'acido colla distillazione. Questo sale contiene veramente la quantità di acqua necessaria all'esistenza dell'acido acetico, ma quest' acqua si evapora prima che la temperatura sia giunta al punto in cui l'acido abbandona l'ossido rameico : essa si è dunque separata quando l' acido comincia a volatilizzarsi, di maniera che formasi nuova acqua e spirito piroacetico, a spese dell' acido stesso. Trovasi nella storta un miscuglio di carbone di ossido rameoso e di rame metallico ; il collo contiene ordinariamente un sublimato o bianco o verdastro di acetato rameoso, e l' acido ha sovente una tinta verdastra, dipendente da un sale di rame distillato con esso.

2.° Si mesce il solfato rameico anidro coll'acetato piombico in efflorescenza, e si distilla il miscuglio. L'acido ottenuto è ordinariamente empireumatico, e contiene molto acido solforoso.

3.° Si uniscono tre parti di acetato sodico in efflorescenza con otto parti di sursolfato potassico roventato al fuoco, poi ridotto in polvere fina, e si distilla il miscuglio: ottiensi così un prodotto che contiene molto acido solforoso.

L' acido acetico acquoso concentrato, che chiamasi ordinariamente *aceto di Westendorf* od *aceto radicale* è senza colore dotato di sapore mordace, fortemente acido. Ha un odore particolare piccante, acido, aggradevole e rianimante. Alla temperatura di + 4 a + 5 gradi si rappiglia in massa cristallina formata di larghe lamine ; e allorchè distillando col metodo superiormente descritto, si mantiene il recipiente circondato di ghiaccio, cristallizza ordinariamente nel recipiente medesimo ed anche nel collo della storta.

Il suo peso specifico è 1,063, quantunque Richter pretenda che quando si unisce col doppio del suo peso di acido solforico concentrato, e si distilli, esso arriva fino ad 1,07, e raccolte separatamente le ultime porzioni del prodotto della distillazione, esse hanno un peso specifico di 1,08; ma quest' ultimo prodotto è empireumatico, e bisogna ridistillarlo sull' acetato sodico totalmente in efflorescenza.

Nel tempo della discussione letteraria promossa, sono alcuni anni, dalla asserzione di Fourcroy, che riguardava gli acidi acetico e formico come identici, e durante la quale si adduceva contro questa ipotesi la differenza di peso specifico dei due acidi, Gehlen scoprì che un acido acetico, dotato d'un maggior peso specifico, esigeva il più delle volte meno alcali per la sua saturazione. Questa particolarità venne attribuita alla differente quantità di spirito piroacetico che può formarsi in proporzioni diverse secondo i diversi modi di preparazione dell'acido. Tuttavia l' esperienze di Mollerat la fecero riferire dipoi ad altra cagione. Infatti, l'acido acetico estremamente concentrato si condensa per l' aggiunta di una certa quantità di acqua, e acquista così maggior peso specifico; ma l'acqua, che si aggiunge al di là di questa quantità, diminuisce il peso specifico. Il risultato delle sperienze di Mollerat è il seguente: un acido acetico il più concentrato possibile, della densità 1,063, fu unito con acqua in proporzioni sempre crescenti, e pesato ogni volta. La seguente tavola, calcolata per 110 parti di acido contenente la quantità di acqua indicata, fa conoscere le proporzioni che si trovano con questo metodo.

acido acetico.	acqua.	peso specifico.
110	0,0	1,0630
—	10,0	1,0742
—	22,5	1,0770
—	32,5	1,0791
—	43,0	1,0763

acido acetico.	acqua.	peso specifico.
110	55,0	1,0742
—	66,5	1,0728
—	97,5	1,0658
—	108,5	1,0637
—	118,2	1,0630

Vediamo, dietro ciò, che la densità dell' acido aumenta fino ad 1,0791, e che a questo punto entra in 100 parti di acido $(\frac{132,5}{110} \frac{100}{100}) = 29,545$ parti di acqua. Ho già detto precedentemente che l' acido concentrato, della densità 1,063, contiene 14, 89 per 100 di acqua: ora 29, 545 fanno quasi il doppio della quantità suddetta con cui l' acido si combina chimicamente con isvolgimento di calorico. La prima porzione di acqua contiene esattamente un terzo dell' ossigeno dell' acido acetico, come vedremo in seguito; e allorchè se ne aggiunge ancor altrettanta, l' acqua e l' acido contengono ciascuno la medesima quantità di ossigeno. Il di più d' acqua aggiunta, non serve che a diluire l' acido, e diminuisce in conseguenza il suo peso specifico.

L' acido acetico s' infiamma facilmente allorchè si riscalda in vasi aperti fino a renderlo bollente, e brucia con fiamma azzurra quasi come l' alcoole. Bisogna conservarlo in vasi ben chiusi, poichè attrae l'umidità atmosferica. Concentrato, non adoprasi che per odorarlo, nei tempi di epidemia e nei casi di sincope. Trovasi talvolta in commercio sotto il nome di *sale di aceto*; questo sale è ordinariamente un solfato potassico, e se ne riempiono gli oricanni versando l' acido fra i cristalli.

Si è creduto per qualche tempo che l' aceto ordinario differisse dall' acido acetico concentrato. Perciò davasi al primo il nome di *acido acetoso*. L' acido acetico è composto di 47,536 parti di carbonio, 5,822 d' idrogeno, e 46,642 di ossigeno. La sua capacità di saturazione è un terzo della quantità di ossigeno che contiene,

cioè a dire di 15, 547. Si è creduto ch' entrasse anche il nitrogeno nella sua composizione, perchè si ottiene talvolta l'ammoniaca dalla distillazione secca degli acetati; ma è riconosciuto oggidì che quest'alcali proviene da sostanze straniere mescolate col sale. L' acido acetico non si decompone che in piccolissima quantità allorchè si distilla, o si fa passare, sotto forma di gas, attraverso un tubo di vetro rovente. Quando, al contrario, gli si fa attraversare un tubo di ferro incalescente, o si distilli un acetato, esso prova una decomposizione completa, e si converte in acqua, in acido carbonico, in gas carburo d' idrogeno, e sovrattutto in ispirito piroacetico.

L'acido acetico serve di dissolvente per varie materie organiche, come la canfora, il glutine, le gomme resine, le resine, la fibrina del sangue, il bianco d' ovo, ec.

2. *Dell' acido tartrico.*

Scheele ha il primo fatto conoscere la preparazione dell' *acido tartrico*. Si ottiene dal tartaro, ch' è un sursale composto di acido tartrico e di potassa, che si depone nel vino in fermentazione. Diremo del miglior modo di prepararlo.

Si mette il tartaro purificato (*cremor di tartaro*) nell' acqua, si fa bollire, vi si aggiunge carbonato calcico finamente polverizzato, finchè non si produce più effervescenza. Quattro parti di cremor di tartaro n'esigeno circa una di carbonato calcico. L' acido che il tartaro contiene in eccesso, si combina colla calce, e produce un tartrato calcico, che si precipita sotto forma di polvere bianca. Il liquore rimanente contiene un tartrato potassico neutro, che i farmacisti ottengono evaporandolo fino a secchezza. Per separare l' acido tartrico dal tartrato calcico, col mezzo dell' acido solforico, si procede nel modo seguente. Si comincia, affine di determinar prima quanto acido solforico si debba impiegare, dal pesar una quantità di carbonato calcico un poco maggiore di quella che abbisogna per operare la saturazione, e se ne aggiunge al miscuglio di surtartrato

potassico e acqua fino a neutralizzazione perfetta. Il peso di quello che rimane indica quanto ne fu consumato. Dietro ciò, per 100 parti di carbonato calcico impiegato, se ne prendono 97 $\frac{1}{2}$ di acido solforico della densità 1, 85, che si dovrà diluire di 10 a 16 volte il suo peso di acqua. Dopo ventiquattr' ore di digestione, si feltra il miscuglio per carta; si lava il solfato calcico deposto con acqua fredda, e si evapora il liquore feltrato in ampio vase di vetro o di porcellana, a calore dolcissimo fino a consistenza di sciroppo. Il solfato calcico che si separa poco a poco, si trae colla feltrazione, e il liquore chiaro si abbandona all' evaporazione spontanea, in luogo poco riscaldato; l' acido vi si depone in cristalli regolari e trasparenti. Si tolgono i cristalli, si lavano con poca acqua fredda, e si fanno diseccare su carta asciugante. Il liquido che resta è evaporato di nuovo, poi abbandonato a lenta cristallizzazione finchè continua a produrre cristalli. Essendo questi ordinariamente gialli, si ridisciolgono nell' acqua pura, e si fa cristallizzare il liquore.

L' acido preparato con tal metodo può contenere, o un eccesso di acido solforico, od una porzione di tartaro calcico non decomposto. Nel primo caso annerisce quando si evapora, e la presenza dell' acido solforico si manifesta col mezzo dei sali baritici o coll' acetato piombico, che producono un sale insolubile nell' acido nitrico. Il tartrato calcico non decomposto impedisce che l' acido cristallizzi, e non ottiensi che un denso liquore, il quale non fornisce cristalli; si toglie siffatto inconveniente con poco acido solforico.

Da ciò risulta essere sempre necessario un leggiero eccesso di acido solforico per ottenere, con questo metodo, l' acido tartrico cristallizzato. Se il liquore si colorisce nel tempo dell' evaporazione, si può rimediarvi versando una goccia di clorato potassico nel liquore, o facendolo bollire con carbone di legna ben bruciato. Si pretende tuttavolta che quest' ultimo mezzo procuri un acido puro,

i cui cristalli attraggano l' umidità dell' aria ; ma l'esattezza di tale asserzione non venne per anco sottomessa ad esame.

Si può anche ottenere il tartrato calcico decomponendo il cremor di tartaro colla calce viva. Se ne ottiene per tal mezzo in maggior quantità che col carbonato calcico ; ma ben di sovente in tal caso il sale contiene un eccesso di calce di carbonato calcico ; in maniera che non si può più determinare la quantità di acido solforico necessaria per ottenere l'acido tartrico libero. La potassa rimasta, separata dal suo acido mediante la calce, tiene in soluzione un poco di tartrato calcico, che le dà la proprietà, quando si evapora fino ad un certo punto, di convertirsi a caldo in una gelatina opaca, che riprende la trasparenza e la liquidità col raffreddamento.

Si è anche proposto di sciogliere il tartaro crudo nell' acqua bollente, di aggiungervi l' acetato piombico per ottenere un tartrato piombico, e decomporre poi questo sale mediante l'acido solforico. Ma l' acido tartrico ottenuto a questa maniera non è puro, contiene sovente un poco di piombo, il che non permette servirsene negli usi medici.

Si può anche prendere il tartrato potassico ottenuto col metodo precedentemente descritto, precipitarlo col mezzo del cloruro calcico o dell' acetato piombico, e, dopo aver ben lavato il precipitato, decomporlo coll' acido solforico diluito.

L' acido tartrico cristallizza in prismi esagoni, terminati da sommità obliqua, su i cui angoli laterali trovansi due piccole faccette. Allorchè la cristallizzazione si opera lentamente, due faccie opposte del prisma si allargano talmente che i cristalli somigliano a tavole. I cristalli di acido tartrico sono inalterabili all' aria, nè perdono l' acqua che contengono, nemmeno quando si fan riscaldare fino a decomporli. L' acqua non può esserne separata che coll' aggiunta d' un corpo pel quale l' acido abbia più affinità che per essa. Ne segue che non si conosce per anco l' acido tartrico anidro, od allo stato di perfetto isolamento. Quello ch' è cristallizzato contiene 11, 85 per 100 di acqua, non compresa l' acqua di cristallizzazione.

L' acido tartrico si decompone facilmente colla distillazione. I prodotti che fornisce sono acqua, acido acetico, olio empireumatico, gas acido carbonico, gas carburo idrico, e, dietro l' esperienze di Rose, un acido particolare cristallizzabile che differisce dall' acido tartrico. Resta nella storta un carbone. Il liquido acido che si ottiene in tale operazione, ha un odore e un sapore di empireuma, e portava altra volta il nome di *acido tartrico empireumatico*. .

L' acido tartrico è solubilissimo nell' acqua. Una parte d' acqua bollente ne discioglie due di acido tartrico cristallizzato. Una soluzione debole di quest' acido si decompone poco a poco all' aria libera, si copre di muffa, e si converte, in parte, in aceto. Si discioglie anco nell' alcoole. L' acido nitrico lo converte in acido ossalico e l' acido solforico in acido acetico. È composto di 36, 533 parti di carbonio, 3, 724 d' idrogeno, e 59, 743 di ossigeno. La sua capacità di saturazione è 11, 948, ch' è il quinto dell' ossigeno in esso contenuto.

Si adopera in medicina, e se ne fa una limonèa in polvere. È anche adoprato dai chimici per iscoprire i sali di potassa, dai quali, dopo sufficiente concentrazione, esso precipita un surtartrato potassico (cremor di tartaro) in piccoli cristalli granellosi e difficili a sciogliersi.

Acido pirotartrico. L' esperienze di Rose sull' acido particolare che formasi nella distillazione dell' acido tartrico, vennero ripetute da Fourcroy e Vauquelin. Questi due chimici trovarono ch' esso non ha alcuna delle proprietà dell' acido tartrico. Lo si purifica saturandolo colla potassa, e distillando poi il sale con acido solforico; l' acido si sublima e passa un liquido acidulo empireumatico. L' acido sublimato ha un sapore acidissimo: si fonde ad una temperatura elevata, si sublima senza residuo, e non precipita nè i sali di piombo, nè quelli d' argento, ma bensì quelli di mercurio. Dal suo miscuglio colle soluzioni di piombo si depongono, dopo qualche tempo, piccoli cristalli a forma di aghi, agglomerati gli uni

sugli altri. Si discioglie facilmente nell' acqua calda, e cristallizza col raffreddamento. Colla potassa produce un sal neutro ma non un sursale. Questo sale è solubile nell' acqua e nell' alcoole, ed è deliquescentissimo. Non precipita nè i sali di barite, nè quelli di calce, ma bensì i sali neutri di piombo.

3. *Dell' acido citrico.*

L' acido citrico parimente è stato scoperto dall' immortale Schecle. Esso trovasi in differenti succhi di piante, per esempio nei limoni, nei tamarindi, nelle uve prima della maturità, nel ribes, ec. Quello che ne fornisce maggiormente è il succo di limone, allorchè si chiarifica con bianco d'uovo in vasi di stagno o di vetro, si feltra, si fa riscaldare di nuovo, e vi si aggiunge un carbonato calcico polverizzato, finchè non faccia più effervescenza. L' acido citrico contenuto in questo succo combinasi colla calce, e forma un citrato calcico che si precipita. Si feltra la deposizione, e si lava il precipitato finchè l' acqua n' esce senza colore, dopo di che si fa diseccare. Allora si mette l' acido citrico in libertà mediante l' acido solforico, e si fa cristallizzare il liquore colle stesse precauzioni precedentemente prescritte per l' acido tartrico. Un eccesso di citrato calcico impedisce ch' esso cristallizzi. La presenza dell' acido solforico può essere scoperta col cloruro baritico, ma non già coll'acetato piombico; poichè il citrato piombico è poco solubile nell' acido nitrico, per cui è difficile distinguerlo dal solfato. Si ammette che sette pinte di buon succo di cedro producano ott' oncie ad ott'oncie e mezza di acido citrico cristallizzato. Si può distruggere la tinta gialla di quest' acido, facendolo digerire con un poco d' acido nitrico, il quale non vi cagiona d' altronde alterazione.

In Inghilterra, ove si prepara l'acido citrico in grande, pei bisogni delle stamperie di tele di cotone, si prendono per dieci libbre di carbonato calcico saturato con succo di cedro, 9 libbre di acido solforico della densità 1,845, diluito in 56 libbre di acqua.

Si lascia il citrato calcico e l'acido in macerazione, senza il concorso del calore. Dopo la decomposizione, si feltra il liquore, e si lava il solfato calcico con acqua fredda. Il liquor acido feltrato, si evapora a fuoco nudo in caldaia di piombo, finch'abbia acquistato il peso specifico di 1, 13: allora si versa in piccola caldaia a larga bocca, e si evapora a bagno maria fino a consistenza di sciloppo poco denso. Bisogna far attenzione al momento in cui comincia a formarsi una pellicola alla superficie del liquido e ritrar subito la caldaia dal bagno per metterla ove si possa raffreddare. Dopo quattro giorni la cristallizzazione è operata. Se si oblìa di levar la caldaia quando comparisce la pellicola salina, si rischia di veder l'acido rappigliarsi, in men di mezz'ora, in una massa nera come carbone. I cristalli ottenuti son gialli, e debbono esser ridisciolti, e sottomessi a cristallizzazioni ripetute tre a quattro volte di seguito per divenir limpidi e senza colore; l'acqua madre che gli fornisce è nera. Affine di ritrarre l'acido citrico ch'essa contiene tuttavia, si diluisce con acqna, e si tratta con carbonato calcico, come il succo di cedro.

Fourcroy aveva proposto di preparare il citrato calcico nei paesi ove nascono i limoni e di là inviarlo in altre contrade. Un inglese tentò effettuare questo progetto in Sicilia, e preparò circa 500 mila libbre di citrato calcico nel 1809 e 1810. Ma la poca attitudine degli abitanti al lavoro ridusse a nulla i profitti della speculazione, la stagione rese difficile la diseccazione del citrato, e non essendo perfettamente secco, si riscaldò nelle botti. I fabbricatori erano obbligati di trarre dall'Inghilterra il carbonato di calce e le botti che non potevano procurarsene in Sicilia, ed è probabile l'intrapresa non siasi continuata.

Si è proposto saturare il succo di limone con un alcali e precipitarlo poi coll'acetato piombico. Ma il succo di limone contiene, oltre l'acido citrico, acido malico, gomma, e materia estrattiva, che sono tutti precipitati nel tempo stesso dall'acetato piombi-

co; perciò non è possibile ottener l'acido puro con questo metodo.

I cristalli di acido citrico sono prismi obliqui a quattro piani, terminati da sommità diedre inclinate sugli angoli acuti. Il loro peso specifico è 1, 617. Sono inalterabili all'aria. Hanno un sapore fortemente acido, e quasi caustico. Quando si fanno riscaldare, si fondono nella propria acqua di cristallizzazione: a temperatura ancor più elevata, cominciano a decomporsi, divenendo gialli o bruni, e formando un liquido scilopposo, acidissimo, che non può più cristallizzare. L'acido citrico cristallizzato, non può dunque privarsi di tutta l'acqua che contiene, senza decomporsi, per cui non si conosce allo stato anidro. Contiene 18 per 100 di acqua, la metà della quale può dissiparsi all'aria secca, ad una temperatura da + 28 a + 35°; l'acido si converte così in polvere bianca. L'acido citrico si allontana, relativamente alla quantità di acqua ch'esso contiene, dall'analogia con altri acidi, nei quali l'acqua contiene tanto ossigeno quanto ne contiene una base qualunque dalla quale l'acido è neutralizzato. Infatti, gli altri ossidi, che si combinano con esso non contengono che il quarto del suo ossigeno, mentre l'acqua ne contiene un terzo nell'acido cristallizzato, e soltanto un sesto in quello ridotto in efflorescenza.

Distillato, l'acido citrico produce un acido empireumatico particolare, acqua, olio empireumatico, acido acetico, acido carbonico, e gas carburo d'idrogeno. Resta un carbone nella storta. L'acido solforico lo caogia in acido acetico. Fatto bollire con molto acido nitrico, si converte lentamente in acido ossalico. Lo stesso acido in piccola quantità non lo intacca.

Cento parti di acido citrico ne esigono 75 di acqua fredda, e 50 di acqua bollente per disciogliersi del tutto. La dissoluzione, molto diluita di acqua, ha un aggradevole sapore acido: ma non si può conservare lungamente e in poco tempo si decompone.

Adoprasi l'acido citrico, in mancanza di limoni, per fare la li-

monea. Due a quattro parti di quest'acido, unite con zucchero e poco olio di cedro, comunicano un sapore gradevole e rinfrescante a novecento parti di acqua.

L'acido citrico è composto di 41,84 parti di carbonio, 3,42 d'idrogeno, e 54,74 di ossigeno. La sua capacità di saturazione è 13,685.

Acido pirocitrico. Quest'acido fu scoperto da Lassaigne. Si ottiene sottomettendo l'acido citrico cristallizzato alla distillazione secca. I prodotti sono un olio empireumatico grave, ed un'acqua acida che vi surnnota. L'olio contiene grandissima quantità di acido, che si può estrarre lavandolo con molta acqua, o digerendolo con una dissoluzione di carbonato alcalino, oppure con acqua e carbonato calcico. Si purifica trattando la soluzione bruna dopo averla saturata di alcali o di calce, col carbone animale proveniente dalla preparazione del prussiato di potassa, feltrando il liquore, precipitandolo coll'acetato piombico, lavando il precipitato, diluendolo nell'acqua, e decomponendolo col solfido idrico; dopo ciò si feltra il liquore, e si fa cristallizzare. L'acido prende la forma di aghi delicati, e aderenti gli uni agli altri. Si decompone in parte quando si tenta sublimarlo, mentre altra parte si volatilizza senza essere decomposta. Occorrono tre parti di acqua a + 10 gradi, per disciorne una di acido, e la soluzione ha un sapor acido considerabile. È anche solubile nell'alcoole. Differisce dall'acido citrico, in ciò ch'esso produce sali solubili colla più parte delle basi salificabili, e non precipita che i sali di ossido piombico e di ossido mercurioso. Lassaigne tentò determinare la sua decomposizione, e la sua capacità di saturazione: lo trovò composto di 47,5 di carbonio, 43,5 di ossigeno, e 9 d'idrogeno; ma la capacità di saturazione variò secondo le basi: fu trovata di 7,38 per l'ossido piombico, di 13, 14 per la barite, e di 54,3 per la calce; da ciò può conchiudersi che questi risultati analitici abbisognino di venire esaminati.

4. *Dell' acido malico.*

Scheele ha scoperto l'*acido malico*, nel tempo stesso che l'acido citrico, dietro le sue ricerche sui succhi anidi delle piante. Esso abbonda sopra tutto nel succo dei pomi acidi, nelle bacche di spino cervino, nelle prune, nelle sorbe, nelle bacche di sambuco, nelle quali è accompagnato da piccolissima quantità di acido citrico. Esso è contenuto a parti oguali coll'acido citrico nel ribes, nel ribes *grossularia*, nei frutti di mortella e di bianco spino, nelle ciliegie, nelle fraghe, e nei lampooi. Trovasi nelle formiche, combinato coll'acido formico, e nella più parte dei succhi delle piante unito alla calce.

Per ottenerlo si satura il succo dei pomi con carbonato potassico, si feltra il liquore, e si precipita coll'acetato piombico: l'ossido piombico si combina coll'acido malico, e si precipita seco lui. Trattasi poi il malato piombico coll'acido solforico diluito: l'acido malico si trova separato, e si concentra coll'evaporazione. Si può anche procurarsi quest'acido prendendo il succo del sempre vivo *(semper vivum tectorum)*, il quale contiene molto malato calcico, precipitandolo coll'acetato piombico e decomponendo il precipitato coll'acido solforico. Ma la miglior maniera di ottenerlo puro, e in quantità sufficiente, venne scoperta, sono alcuni anni, da Donovan. Si raccolgono i frutti immaturi del sorbo, se ne spreme il succo, si fa bollire, si chiarifica con un poco di colla di pesce od anche meglio col bianco d'uovo; dopo si mette in digestione con carbonato piombico, il quale vi si aggiunge poco a poco finchè non accada più effervescenza. Si forma un malato piombico, pochissimo solubile nell'acqua fredda. Questo sale resta in gran parte indisciolto, e la piccola quantità che fu disciolta si precipita col raffreddamento. Si lava a più riprese con acqua fredda per ispogliarlo del succo di sorbe, che ancor vi potrebbe aderire. Lo si fa poi bollire con acqua stilla-

ta, e quando la soluzione è saturata, si feltra ancor bollente. Raffreddandosi, lascia deporre il sale di piombo, sotto forma di scaglie bianche che hanno lo splendor dell' argento. Si fa bollire in nuov' acqua la porzione che non ha potuto disciogliersi, e si lascia raffreddare il liquore. La prima soluzione dalla quale si sono già deposti alcuni cristalli, è ordinariamente un poco giallastra per cui si rigetta; ma l' altra non ha alcun colore, e adoprasi a disciogliere nuova quantità di sale, di maniera che non si prende mai quello che dopo ciascuna cristallizzazione rimane nell' acqua madre.

Per ottenere i cristalli perfettamente puri bisogna farli cristallizzare una seconda volta. A tale oggetto si disciolgono nell' acqua bollente, procurando di non mettere troppo sale ad un tempo, perchè la porzione che non disciogliesse si fonderebbe al fondo del vase, aderirebbe fortemente al vetro, e potrebbe colorirsi, se il calore aumentasse.

Si riduce allora il sale in polvere fina, e si unisce coll' acqua, nella quale si fa passare una corrente di gas solfido idrico. A questo modo si ottiene un solfuro di piombo, e l' acido malico resta in dissoluzione nell' acqua, dalla quale si può separarlo coll' evaporazione a dolce calore. Finisce restando uno sciloppo giallastro che cristallizza. L' acido cristallizzato non è volatile, ma si decompone colla distillazione, e produce aghi bianchi, con un liquido acido, lasciando molto carbone.

Si è presunto che l' acido malico si producesse ugualmente per l' azione dell' acido nitrico sullo zucchero, trattando cioè lo zucchero con peso uguale al suo di acido nitrico fumante, diluito con eguale quantità di acqua e lasciando la massa in digestione finchè abbia acquistato un colore giallastro. Indi si satura il liquore con calce, poi lo si decompone immantinente con un acetato o nitrato piombico, il quale precipita un malato piombico, e si procede alla di lui decomposizione, dopo averlo ben lavato, col mezzo d' una corrente di gas solfido idrico. Ma nè l' acido malico ottenuto a que-

sta maniera; nè il sale di piombo, hanno proprietà simile a quelle dell' acido e del sale precedentemente descritti; di maniera che è possibilissimo che i due acidi non siano punto identici. Quello che ottiensi dallo zucchero non può aversi cristallizzato: si disecca in una specie di vernice, che, sottomessa al calore, si decompone, si gonfia, esala un fumo piccante, come quello dello zucchero che brucia, e lascia grande quantità di carbone fogliato. Allorchè si discioglie nell' acqua e si abbandona a sè stesso, si decompone col tempo e prova la fermeotazione spiritosa, poi la fermentazione acida. Se si tratta coll' acido nitrico, produce l' acido ossalico, e allorchè non si ottiene più acido ossalico aggiungendo nuove quantità di acido nitrico rimane un acido forte mescolato di acido nitrico che l'evaporazione riduce in un fluido denso incristallizzabile. Quest' acido non è acido malico, e finora non venne esaminato.

Bouillon-Lagrange credeva aver dimostrato che l' acido malico non altro fosse che una combinazione di acido acetico con una materia estrattiva. Ma esperienze più recenti dimostrarono falsa quest' asserzione. Donovan, che s' accorse della differenza fra il malato piombico, tratto dal succo delle sorbe, e quello che si prepara collo zucchero trattato coll' acido nitrico, credette avere scoperto nuovo acido, cui diede il nome di *acido sorbico*; ma Braconnot fece vedere che quest' acido è il malico, e Vogel trovò che l' acido preparato col mezzo dello zucchero non è l' acido malico. Quest' acido proveniente dallo zucchero merita dunque nuovo esame.

Si è voluto considerare l' acido malico come una modificazione dell' acido citrico. Ne differisce tuttavia per la sua incristallizzabilità, e per la maniera con cui si comporta colla calce. Infatti produce con questa base un sale solubile, che si discioglie facilissimamente in un leggiero eccesso di acido, e viene dall' alcoole precipitato, i quali caratteri sono sufficienti a distinguerlo da tutti gli altri acidi vegetali.

Si sono tentate diverse sperienze per determinare tanto la composizione dell'acido malico, che la sua capacità di saturazione; ma esse non hanno condotto a risultati di assoluta certezza. Fromherz trovò quest'acido composto di 29,357 parti di carbonio, 4,78 d'idrogeno, 65,863 di ossigeno. La sua capacità di saturazione si trovò di 11: il che equivale presso a poco al sesto di ossigeno in esso contenuto. Ma Fromherz non indicò la maniera con che l'aveva ottenuto. Prout, che analizzò pure l'acido malico e che lo aveva tratto dalle bacche del *Sorbus Aucuparia*, vi trovò 40,68 di carbonio, 5,08 d'idrogeno, 54,24 di ossigeno. Egli non fece conoscere la sua capacità di saturazione. Tuttavia sembra risultare dai pesi relativi degli elementi, ch'essa debba essere di 13,56 o di 9,04, cioè a dire un quarto od un sesto della quantità di ossigeno. Prout e Fromherz hanno ambidue analizzato l'acido malico nella sua combinazione con l'ossido pimbico: di maniera che ammettendo l'esattezza dei loro lavori, sembrerebbe che avessero realmente operato sopra due acidi differenti. Infatti, non sarebbe impossibile che quello che noi chiamiamo acido malico contenesse più di un acido, e vi si trovassero, per esempio, due acidi molto analoghi, mescolati l'uno coll'altro in proposizioni diverse. L'esperienze di Braconnot sembrano dimostrare che la sua capacità di saturazione sia di 15,4 nei sali neutri, e produca dei sursali in due proporzioni nei quali la capacità di saturazione sia di 10,26 e di 5,13.

Acidi empireumatici dell' acido malico. Allorchè si distilla l'acido malico solo, esso produce due acidi empireumatici, l'uno dei quali passa sotto forma liquida, l'altro si sublima nel collo della storta. Questi due acidi vennero scoperti da Braconnot, e poscia esaminati da Lassaigne, ma furono troppo studiati fino ad oggi, per poter dire che sieno ben conosciuti.

Quando si stilla l'acido malico puro e secco, in istorta munita d'un recipiente, l'acido si fonde, acquista una tinta carica e si gonfia; un liquore scolorito passa nel recipiente, e verso la fine

dell' operazione si sublimano nel collo della storta alcuni aghi bianchi, lunghi e dilicati. Il fondo della storta contiene molto carbone voluminosissimo. Il liquido distillato ricevette il nome di *acido puro-malico*. Esso ha un sapore acido distintissimo. Se si evapora fino a metà del suo volume, e si lascia raffreddare, depone alcuni cristalli prismatici. Questi cristalli sono inalterabili all' aria. Ad una temperatura di + 47°,5 si fondono, e col raffreddamento si rappigliano in una massa raggiata irridescente. A una temperatura ancor più elevata, si decompongono in parte, e il rimanente si sublima sotto forma di aghi minuti. Gettato su carboni ardenti l' acido diffonde un fumo bianco, soffocante ed acido. È solubile nell' alcoole e nell' acqua. A + 10 gradi occorre 2 volte il suo peso di acqua per discioglierlo. Dietro una sperienza analitica di Lassaigne sul sale che quest' acido forma colla barite, la sua capacità di saturazione sarebbe di 19,48. I sali ch' esso produce con altre basi sono affatto differenti da quelli che si ottengono coll' acido malico.

Il sublimato che formasi verso il fine della distillazione dell' acido malico, è inoltre, secondo Lassaigne, un altro acido, che differisce essenzialmente dal precedente, in ciò che gli abbisognano a + 12 gradi fino a duecento e dodici volte il suo peso di acqua per disciogliersi. Esso sembra produrre sali solubili colla calce e la barite. L' acetato piombico, al contrario, precipita dalla sua dissoluzione fiocchi bianchi che sembrano essere solubili in un eccesso di acido. Forma nel solfato ferrico neutro un precipitato color di ruggine, e intorbida il nitrato argentico, le quali proprietà lo rendono paragonabile alla modificazione dell' acido benzoico, che ottiensi distillando il sego e gli oli grassi.

5. *Dell' acido benzoico.*

L' acido benzoico trae il suo nome dal benzoino, dalla quale resina n' è più vantaggiosa l' estrazione. Blaise di Vigenere l' aveva già descritto nel 1608 sotto il nome di *fiori di belgivino*. Si trova in differenti sostanze vegetabili, per esempio nei balsami del Peru, e del Tolu, nello storace, nella cannella, nella vaniglia, nella corteccia di betula, nel calamo aromatico; nella urina del cavallo, del cammello, della vacca e d' altri animali.

Si ottiene dal benzoino, polverizzando, per esempio, cinque oncie di resina scelta, e facendola bollire con mezz' oncia di carbonato potassico puro in una quarta parte d' una pinta d' acqua. Siccome la resina si fonde e si agglutina poco a poco, per cui la lisciva alcalina non può agire sull' interno della resina, bisogna, quando la massa è in tale stato, lasciarla raffreddare e polverizzare di nuovo; poi farla ancor bollire nella lisciva, finchè si condensa in una sola massa, e ricominciare allo stesso modo due o tre volte di seguito. La lisciva, da principio, di un giallo brunastro e torbido, finisce col rendersi chiara, e quasi senza colore.

Esso contiene allora un bonzoato potassico, dal quale si può ritrarre l' acido benzoico col mezzo dell' acido solforico diluito, che si versa goccia a goccia finchè non avvicne più precipitato. Questo precipitato è l' acido benzoico. Si raccoglie sopra un feltro e si lava lungamente con acqua fredda. Dieci parti di belgivino ne forniscono una ed un quarto di acido.

Allorchè adoprasi in quest' operazione più alcali che non occorre precisamente a saturar l' acido, quello ch' è in eccesso discioglie una certa quantità di resina, la quale si precipita coll' acido, e gli comunica un color giallo o brunastro.

Scheele preparava l' acido benzoico nella maniera seguente: polverizzava la resina, e la faceva bollire con idrato calcico ed

acqua. A questa maniera l' acido si discioglie nell' acqua colla calce; e la resina, combinata con calce, resta indisciolta. Perciò niente si rischia ad operare un eccesso di calce. Indi si precipita l' acido benzoico dalla soluzione feltrata, col mezzo dell' acido idro-clorico. Questo metodo ne fornisce una quantità alquanto maggiore, cioè a dire 10 parti di belgevino ne producono una parte ed $\frac{1}{7}$.

Il metodo seguente, proposto da Stoltze, sembra essere il più vantaggioso. Si fa disciogliere una parte di belgivino polverizzato in 3 parti di alcoole, s' introduce la soluzione in una storta, e la si neutralizza esattamente con carbonato sodico, disciolto in un miscuglio di 8 parti di acqua e 3 parti di alcoole; poi si aggiungono ancora 2 parti di acqua e si distilla l' alcoole. Il liquore acquoso che resta nella storta si decanta dalla resina, che trovasi precipitata e riunita in una sola massa; questa si lava con acqua pura, e si precipita il liquore coll' acido solforico. Si assicura che, con questo metodo, 10 parti di resina ne producono 1,8 di acido benzoico.

Si può anche ottenere l'acido benzoico facendo bollire il benzoino nell' acqua, oppure mettendolo in un crogiuolo profondo, sopra il quale si pone un cono di cartone, e facendovi debole fuoco all' intorno, per cui l' acido si sublima e si condensa nel cono in aghi brillanti. Ma nè l' uno nè l' altro dei due metodi compensa la difficoltà che porta seco.

Del resto, con qualunque metodo adoprato, l' acido non è mai puro; esso contiene una sostanza volatile, di odore aggradevole, analogo a quello della vaniglia con una piccola quantità di resina. Si depura da essa colla sublimazione in un matraccio di vetro a dolce calore. Si pone il matraccio un poco obbliquamente acciocchè l' acido non ricada al fondo, a misura che si sublima, e quando il vase è ripieno d' una neve di lamine e di aghi cristallini brillanti, si lascia raffreddare, si toglie la materia subblimata, e si fa riscaldare di nuovo la massa solidificatasi al fondo del vaso. Questa operazione esige sì poco calore, che si può sublimare molta quantità

di acido benzoico sopra un fuoco di tre o quattro piccioli carboni.

La sostanza odorosa aderisce molto tenacemente all' acido sublimato; ma è di poco momento. Tuttavia si può separarnela saturando l' acido con un alcali, discigliendo il benzoato nell' acqua, trattando la soluzione col carbone animale, e precipitando l' acido benzoico coll'acido solforico.

L' acido benzoico può essere precipitato dall' urinà evaporata degli animali cornuti o dalle acque di letame col mezzo dell' acido idroclorico. Esso allora possede un odore disaggradevole, del quale si perviene ugualmente a spogliarlo quasi del tutto facendolo bollire con polvere di carbone. Allorchè si distilla il sevo od il grasso, si ottiene un olio denso, empireumatico, che, bollito con carbonato calcico, si produce un benzoato calcico, del quale si precipita l' acido benzoico mediante l' acido idroclorico. Ma quest' acido contiene una materia empireumatica, dalla quale è difficile spogliarlo, e per cui esso precipita i sali d' argento, di piombo e di mercurio. Se satura l' acido colla potassa, e si disciolga il sale ben secco nell' alcoole anidro, si ottiene un benzoato potassico puro fino ad un certo punto. Consideravasi altre volte quest' acido come un corpo particolare; e chiamavasi *acido sebacico*. Esso è prodotto dall'azione distruttiva del calorico sul grasso.

Il color naturale dell' acido benzoico è il bianco; quando trae al giallo od al bruno, ciò prova che contiene una quantità considerabile di resina. Esso cristallizza in aghi od in iscaglie elastiche, e non prova assolutamente alterazioni per parte dell' aria. Ha un sapore debolmente acidulo, il quale lascia nella gola un senso particolare di acrezza e di calore bruciante. Non si combina coll' acqua, e i suoi cristalli sono liberi da qualunque straniera combinazione. Allo stato di purezza, non ha alcun odore; ma, in generale, ritiene ostinatamente alcune molecole dei corpi donde fu estratto, e ne acquista più o meno l' odore.

Quello che si prepara col benzoino esala, come ho già detto, l'odore della vaniglia.

L' acido benzoico facilmente si fonde col calore, e si sublima ad una mite temperatura; ma in tale operazione una piccola parte si decompone. Mescolato e riscaldato con sabbia, si decompone quasi interamente, e produce più gas combustibile di qualunque altra sostanza vegetale. Fuso in un crogiuolo scoperto, si accende quando si tocca con un ferro rovente, o gli si accosti una faccella accesa, oppure gli si scarichi sopra una scintilla elettrica. Il fumo ch' esala volatilizzandosi, ha un odore piccante, che eccita la tosse e punge gli occhi: si discioglie in ogni proporzione nell'acqua bollente, e la dissoluzione, quand' è concentrata, si rappiglia, col raffreddamento, in una massa bianca analoga al grasso. Questa massa è composta di piccoli cristalli acidulari, e si può ritrarne il rimanente della soluzione, spremendola. Una parte di acido ne esige 200 di acqua fredda per disciogliersi. Quest' acido è più solubile nell'alcoole che nell'acqua; ma l'acqua non lo precipita dalla sua dissoluzione alcoolica, allorchè è scevro di resina. Se è mescolato con resina, e si faccia bollire con acido nitrico diluito, produce grande quantità di acido idrocianico, e l' acido che rimane ha acquistato un sapore amaro analogo a quello della bile.

L' acido benzoico puro si discioglie negli acidi solforico e nitrico senza alterazione. Esso è composto di 75,36 parti di carbonio, 4,92 d' idrogeno, e 19,72 di ossigeno. La sua capacità di saturazione è di 6, 573, cioè a dire uguale ad un terzo della quantità di ossigeno che contiene.

6. *Dell' acido gallico.*

L'*acido gallico* fu l' ultima scoperta di Scheele. Trovasi nella più parte dei vegetali di natura astringente, e soprattutto nella noce di galla, combinato con una sostanza particolare chiamata tannino o *concinno* a cagione della proprietà ond' è dotata di *conciare*

le pelli. È difficilissimo isolarlo da questa sostanza, e la sua composizione dipende da affinità così deboli, che si decompone facilmente nel corso dei saggi che si tentano per pervenire a questo scopo. Ecco come si trae dalla noce di galla.

1.° Scheele l' ottenne mettendo un' infusione di noce di galla in un vaso imperfettamente coperto e lasciandola muffare. Dopo alcuni mesi, trovò deposta nelle parti muffate grande quantità di cristalli, ch' egli fece disciogliere nell' acqua bollente, e cristallizzare di nuovo, per ottenerli puri. Questo metodo di preparazione richiede molto tempo ma d' altronde fornisce un abbondante prodotto.

2.° Secondo Richter, si prende una libbra e mezza di noce di galla pesta, e si fa rammollire nell'acqua mescendola sovente. Dopo 24 ore, si spreme e si riversa nuov' acqua sopra di essa, e spremesi ancora una volta quand'è rammollita. Il liquor bruno ottenuto a questa maniera, si dissecca a dolce calore. Si ottiene a tal modo una massa friabile, brillante, di un bruno carico, composta di acido, di tannino, e di estrattivo vegetabile. Si riduce in polvere fina, si versa sopra di essa una quantità di alcoole anidro, il cui peso specifico non oltrepassi 0,791: imperciocchè se prendesi quello distinto nelle officine, sotto il nome di *spiritus vini rectificatissimus*, la massa trovasi interamente disciolta. Quest' alcoole anidro non discioglie quasi che il solo acido gallico, il quale gli comunica un color giallo di paglia. Si separa presso che tutto l'alcoole colla distillazione: si fa disciogliere il residuo in acqua bollente, e si evapora affinchè possa cristallizzare. I cristalli che si formano finalmente sono un poco coloriti; ma si possono ottenere quasi perfettamente bianchi lavandoli con acqua fredda. Una libbra di polvere di noci di galla fornisce con questo metodo quattro dramme e mezzo di acido gallico.

3.o Braconnot indica il metodo seguente. Si umetta la polvere di noci di galla coll'acqua, e si lascia in quiete per un mese, ad una temperatura di + 20 a + 25 gradi, bagnandola tutte le volte

che incomincia a diseccarsi. Essa si gonfia e si copre di muffa. Dopo un mese, si spreme il liquido bruno che vi si trova contenuto: si fa bollire il residuo nell'acqua, e si feltra spremendo la materia. La dissoluzione fornisce, col raffreddamento, l' acido gallico cristallizzato d' un giallo grigiastro, il quale si fa bollire con otto parti di acqua e un sesto di carbone animale; dopo ciò il liquore fornisce, raffreddandosi, cristalli che non hanno alcun colore.

4.° Humphry Davy propone porre una infusione di noci di galla in digestione col carbonato baritico. La barite si divide fra l'acido gallico e il tannino. Il gallato baritico si discioglie comunicando un color verde al liquore, e la combinazione di barite e di tannino si precipita. Si feltra la soluzione, e vi si versa acido solforico, finchè non accade più precipitato. Si separa questo ch' è un solfato baritico; e si evapora, acciocchè possa cristallizzare, il liquore feltrato contenente l' acido gallico. I cristalli così ottenuti non sono peraltro bianchi.

Vi sono ancora poi altre maniere di procurarsi l' acido gallico, ma io le passo sotto silenzio.

L'acido ottenuto coi metodi testè descritti non è puro. Contiene una quantità considerabile di tannino, seco lui combinato chimicamente, e del quale bisogna spogliarlo colla distillazione. A questo modo l'acido si sublima, e si riunisce, nel collo della storta, sotto forma di una massa cristallina, bianca come la neve e la cui spezzatura è mellosa. Al fondo della storta rimane una massa bruna, che, nella più parte dei casi, presenta i caratteri del tannino.

L' acido sublimato non contiene menomamente acqua. Ha un sapore amaro, non arrossa la carta di tornasole, e si discioglie facilmente nell'acqua a cui non comunica alcun colore. Al contrario, quello ch' è impuro, cioè che non fu sottomesso alla sublimazione, ha un sapore acidulo e stittico. Si discioglie in tre parti di acqua bollente e in ventiquattro di acqua fredda. L' alcoole bollente ne discioglie una quantità uguale alla propria, mentre l'alcoole freddo non ne discioglie

che un quarto. La soluzione acquosa è molto soggetta a decomporsi, cuoprirsi di muffa, e deporre un mucco. Si può estrarre l' acido gallico delle noci di galla secche, riscaldandole con precauzione: ma la menoma quantità di olio empireumatico lo altera. L' acido solforico le distrugge, e le converte in acido acetico. L'acido nitrico lo cangia in acido ossalico.

L' acido gallico produce sali particolari con gli alcali, le terre e gli ossidi metallici. La sua composizione però viene in parte alterata dagli alcali caustici, allorchè si adoprano in maggior quantità che non occorrono a saturarlo. La miglior maniera di ottenere i gallati, è di sciogliere alcuni carbonati nell' acido gallico. La dissoluzione, che è senza colore, quando si è fatta con acido scolorito, prende insensibilmente all' aria una tinta verde, che passa talvolta all' azzurro od al bruno. Perciò quando voglionsi ottener questi sali allo stato solido e senza colore, bisogna evaporare i liquori che gli contengono nel vuoto, sopra l' acido solforico.

La proprietà più osservabile dell'acido gallico, quella che gli è comune col tannino, si è di produrre composti neri coll' ossido ferrico. Il nostro inchiostro comune è una combinazione di ossido ferrico, di acido solforico, di acido gallico e di tannino.

Furono considerati il tannino e l' acido gallico come non costituenti che un solo e medesimo corpo. Tuttavia differiscono l'uno dall' altro, si per le loro proprietà che per la loro composizione. Chevreul rese assai verisimile che la noce di galla, e in generale tutt' i vegetali astringenti che colorano i sali di ferro in nero, contengano acido gallico, come parte costituente del tannino: ipotesi secondo la quale tutte le sperienze che han per oggetto d' isolarlo, debbono tendere a separare o distruggere la materia vegetabile, la cui combinazione con esso produce il tannino. Ecco il perchè i metodi di Scheele e Braconnot, mediante i quali la materia combinata coll' acido gallico si decompono, per l' influenza dell'aria, più prontamente che non fa l' acido da sè medesimo, sono quelli che forniscono maggior quantità di

acido gallico. Tuttavia l' acido ottenuto in questa maniera non è che una combinazione di acido gallico colla stessa materia vegetale; reagisce tanto meno come acido, che questa materia venne distrutta in maggior quantità, di maniera che il tannino reagisce con più forza che l' acido cristallizzato, e l' acido sublimato non reagisce del tutto. Da ciò provengono le numerose differenze che trovansi negli autori che parlano a tal proposito. Descrivendo il tannino nella Chimica Organica, avrò occasione di ritornare su questo argomento.

L' acido gallico è composto di 57, 61 parti di carbonio, 4, 70 di idrogeno, e 37, 69 di ossigeno. La sua capacità di saturazione è di 12, 563, o di un terzo della quantità di ossigeno che contiene. Le sue affinità sono estremamente deboli.

7. *Dell' acido mucico.*

L' acido mucico è stato scoperto da Scheele nel 1780. Si ottiene dalla gomma trattandola coll' acido nitrico, e da questa prende il suo nome. Ma si può anche ottenerlo dallo zucchero di latte, il che aveva determinato Scheele a chiamarlo *acido sacchelattico*. Si fa digerire una parte di gomma arabica con due di acido nitrico, non troppo forte, od una parte di zucchero di latte con sei di acido nitrico, finchè lo sviluppo del gas comincia a diminuire. Pel raffreddamento si precipita una polvere, che si raccoglie sopra un feltro, e si lava bene con acqua fredda. Questa polvere è l' acido mucico. Si può ottener anche un poco di acido mucico dalla dissoluzione, facendola digerire con nuovo acido nitrico: ma allora l' evaporazione fornisce acido ossalico, e alfine rimane un acido che riguardasi come acido malico impuro. Laugier pretende che l' acido mucico preparato colla gomma contenga un mucato e un ossalato calcici, dai quali si può spogliarlo facendolo digerire nell'acido nitrico diluito, disciogliendolo poi nell' acqua bollente, feltrando, e lasciandolo deporsi col raffreddamento.

L'acido mucico ha un sapore debolmente acido, che è alquanto ana-

logo a quello del cremor di tartaro. E' bianco; polveroso; quasi insolubile nell' acqua fredda, ma solubile in 60 parti di acqua bollente. Allorchè la dissoluzione si raffredda, un quarto di acido se ne precipita sotto forma d' una polvere bianca fina e cristallina. Quest' acido non è volatile. Si decompone colla distillazione e produce un acido empireumatico particolare. Allorchè si evapora rapidamente fino a secchezza una soluzione saturata bollente di acido mucico, essa diviene d' un bruno giallastro, e si ottiene una massa viscosa, solubilissima nell' alcoole e nell' acqua, che ha un sapore più acido che l'acido mucico, ma che non è nè acido malico, nè acido tartrico e della quale non si è ancora esaminata la natura.

L' acido mucico è composto di 34, 72 parti di carbonio, 4, 72 di idrogeno, e 60, 56 di ossigeno. Esso dunque si ravvicina molto all'acido tartrico sotto il punto di vista della sua composizione. La sua capacità di saturazione è 7, 57, vale a dire un ottavo della quantità d'ossigeno ch' esso contiene.

Acido piromucico. L'acido mucico si decompone colla distillazione e fornisce un' acqua acida empireumatica, con alcuni piccoli cristalli nel collo della storta. Scheele, che il primo si avvide di tale fenomeno, paragonava questo sublimato all'acido benzoico o all'acido succinico. Tromsdorf credeva aver provato che fosse realmente acido benzoico, quando infine Houtou-Labillardière scoperse ch' era un acido particolare cui impose il nome di *piromucico.* Si ottiene quest' acido disciogliendo i cristalli nell' acqua, feltrando ed evaporando affine che cristallizzi. I cristalli ch' essa fornisce son bruni. Si purificano distillandoli in una storta guarnita di un recipiente, ad una temperatura elevata tutt' al più di 130 a 140 gradi. Il sublimato è ancor un poco giallastro, e resta alquanto carbon nella storta. Facendo ridisciogliere nell' acqua e cristallizzare di nuovo, si ottiene l' acido senza colore.

Cento cinquanta parti d' acido mucico ne danno 8 a 10 di acido piromucico. Quest' acido è senza colore e inodoroso. Ha un sapore

acidissimo, fondesi a + 130 gradi, e si sublima a una temperatura più elevata soltanto di qualche grado, sotto forma di goccie che si rappigliano in seguito in massa cristallina coperta di cristalli aciculari. A fuoco nudo esso si volatilizza, fornisce vapori acidi piccanti: non prova alcuna alterazione all' aria libera. Esige 26 parti d' acqua a + 15 gradi per disciogliersi; ma è molto più solubile nell' acqua bollente, e cristallizza, col raffreddamento, in lamine oblunghe che si incrocicchiano in tutt' i versi. L'alcoole lo scioglie in quantità maggiore che l' acqua.

Dietro l'analisi di Houton-Labillardiére, componesi di 52, 4 parti di carbonio, 1, 9 d' idrogeno, e 45, 7 d' ossigeno. La sua capacità di saturazione è 7, 617, vale a dire un sesto della quantità d' ossigeno ch' esso contiene. Generalmente fornisce sali solubilissimi, e i soli sali metallici che esso precipita sono i sali ferrici, i sali mercuriosi e i sali stagnici. Si potrebbe sostituirlo all' acido succinico, che è costosissimo, per precipitar l'ossido ferrico dalle sue combinazioni.

8. *Dell' acido formico.*

Quando si irritano le formiche, esse slanciano un liquido di odore particolare, piccante, aggradevole, e un sapore acido quasi mordace. Questo liquido è composto di un acido non volatile, l' acido malico, e di un altro volatile, l' acido formico.

Si può procurarsi l' acido formico mettendo una parte di formiche col doppio di acqua in un lambico guernito del suo capitello e di un serpentino di stagno, poi distillando finchè il prodotto cominci a divenire empireumatico. Un poco d' olio surnuota talvolta all'acido. Si separa e si satura l'acido con carbonato potassico puro, poi si evapora il liquore. In quest' operazione arriva un punto in cui il sale si mantiene liquido senza produr più vapori acquei: allora si ritrae dal fuoco, si lascia raffreddare, mescendolo incessantemente. Ottiensi in tal modo una polvere salina bianca, che attrae prontamente l'umidità dell'aria. Dopo aver mescolato questo sale coi tre quinti del suo peso

di acido solforico della densità 1, 84, prima diluito con poca acqua, si distilla il miscuglio: l' acido formico concentrato passa nel recipiente. In generale, quest'acido può essere concentrato cogli stessi mezzi che l'acido acetico; ma bisogna anche osservare le medesime precauzioni affine di evitare che non si mesca con acido solforoso.

Ciocchè resta nella storta colle formiche è un miscuglio di acido formico concentrato, e acido malico con alcune materie animali provenienti dalle formiche. Si feltra, spremendo, poi se ne fa digerire un terzo con bianco di piombo,o carbonato piombico,finamente polverizzato, finchè abbia acquistato un sapore zuccherino. Il rimanente dell'acido si satura con un carbonato alcalino, o con carbonato calcico, e si aggiunge poco a poco una soluzione di piombo, finchè non accade più precipitato; l'acido malico e le materie animali sono così separate dall'ossido piombico. Il formiato purificatosi a questa maniera, si evapora a secchezza, e si distilla con acido solforico, come fu detto precedentemente.

Gehlen prescrive per preparare l' acido formico, pestar le formiche, irrorarle con un poco di acqua e spremer la massa. Si satura poi il liquido ottenuto con carbonato potassico in eccesso, poi vi si versa una soluzione di solfato ferrico finchè cessa di formarsi un precipitato. Il liquore essendo spogliato dall' ossido ferrico di tutte le materie organiche, si satura esattamente con potassa, si evapora a secchezza, e si stilla il residuo con acido solforico.

Doebereiner fece l' interessante scoperta che l' acido formico può essere prodotto dall'arte. Si ottiene mescendo insieme, in una grande storta, e riscaldando lentamente, una parte d'acido tartrico cristallizzato, due e mezzo di surossido manganico in polvere; e due e mezzo d'acido solforico del peso specifico di 1,85,antecedentemente allungato di due o tre volte il suo peso di acqua: si svolge molto gas acido carbonico, in seguito del quale la massa ha gran tendenza ad uscir dalla storta. Quando lo svolgimento del gas è arrestato, si fa stillare il liquido. Il prodotto della distillazione è l'acido formico allungato, che

si può concentrare saturandolo colla potassa, e stillando il formiato secco coll'acido solforico. In questa operazione, l'ossigeno, che l'azione dell' acido solforico sopra il surossido manganico mette in libertà e si trova allo stato di gas nascente, incontra l'acido tartrico e gli leva il carbonio e l' idrogeno, coi quali produce acido carbonico e acqua, tanto che infine resta l'acido formico, che non è più alterato.

Woehler trovò che si ottiene anche l'acido formico, sostituendo all'acido tartrico l'amido; e Liebig pretende che altre sostanze organiche forniscano di quest' acido, trattandolo nella medesima guisa. L' acido preparato coll' amido, ha un odor penetrante particolare, che perde quando si satura con un alcali, e si distilla il formiato diseccato coll'acido solforico.

L' acido formico concentrato ha un odor acido, piccante e aggradevole, assolutamente somigliante a quello delle formiche che irritansi. Se esso contiene acido solforoso in miscuglio, si sbarazza col mezzo del surossido piombico, col metodo ch' io ho indicato trattando dell'acido acetico. È senza colore, ed ha un sapor acido men acre dell'acido acetico. Non si ottiene che combinato coll'acqua e non è conosciuto allo stato d' isolamento perfetto. Il suo peso specifico, nello stato di concentrazione, è 1,1168, secondo Gehlen, e contiene 19 $\frac{2}{3}$ per conto d' acqua. Se si mesce con parti eguali d' acqua pura, il suo peso specifico diviene 1,06, e se vi si aggiunge due volte ancora altrettanta acqua, diviene 1,0296.

Secondo Doebereiner, quando si mesce l'acido formico concentrato coll' acido solforico anidro, si decompone, perchè quest'ultimo togliendogli l' acqua con cui è combinato chimicamente, i suoi elementi non possono più restare uniti insieme, e si svolge un gas ossido carbonico.

Fourcroy riguardava l'acido formico come acido acetico modificato da un olio volatile odoroso; ma le ricerche di Afzèlius, di Richter e di Suersen dimostrarono che ne differisce. L'acido formico e l'acido acetico, al medesimo grado di peso specifico, neutralizzano quantità

ineguali di alcali e di terra, l'acetico più che l'altro; ma i formiati secchi contengono molta più base neutralizzante che gli acetati. Del resto, queste due classi di sali hanno molta analogia: però differiscono sotto alcuni riguardi. Così, per esempio, l'acetato magnesico sotto forma secca è una massa somigliante alla gomma che si umetta all'aria: mentre il formiato magnesico fornisce, con una lenta evaporazione, piccoli cristalli che non provano alcuna alterazione pel contatto dell'aria. L'acetato piombico è solubilissimo; contiene acqua di cristallizzazione, e fiorisce all'aria: il formiato piombico è pochissimo solubile e senz'acqua di cristallazione. L'acido formico risulta in fatto di 32,85 parti di carbonio 2,68 d'idrogeno, e 64,47 d'ossigeno. La sua capacità di saturazione è 21,49, o un terzo della quantità d'ossigeno ch'esso contiene.

L'acido formico è consacrato a diversi usi nell'economia e in medicina. Si ottiene un aceto di formica forte e di sapor aggradevole annegando le formiche nell'acqua bollente, e facendo digerir quest'acqua sopra nuove formiche, finchè abbia acquistato il grado di acidità che si brama. Quando quest'aceto è troppo debole, si decompone poco a poco di per sè stesso, come l'aceto ordinario.

9. *Dell' acido succinico.*

L'*acido succinico* s'incontra nel succino, donde trae il suo nome. Il succino è una resina fossile che il mare rigetta sulle coste del sud-est del Baltico, ma che si trova parimente in seno della terra e in alcuni altri luoghi. Quest'acido ugualmente esiste, benchè in piccolissima quantità, nelle resine delle Conifere, dietro le osservazioni di Leeanou, Serbat e Unverdorben. Si trae dal succino colla distillazione secca, ma si può anche estrarlo dal succino ridotto in polvere fina, tanto coll'etere che colla digestione, in una soluzione di carbonato potassico, come farò vedere offrendo la descrizione speciale del succino.

La distillazione del succino può essere eseguita in una storta di vetro munita di un recipiente tubulato; ma nelle fabbriche si opera ordinariamente in istorte di ferro, distillando molte libbre di succino per volta. Il succino fornisce dapprima un' acqua giallastra e acidula ch'è in gran parte aceto; poscia si svolge un olio giallastro e tenue con gas carburo diidrico e acido carbonico, per l' uscita de'quali il recipiente dev' essere tubulato; nel tempo stesso si depongono cristalli giallastri nel collo della storta e nella parte superiore del recipiente. Poco a poco l' olio divien bruno sempre maggiormente, e più allora non formansi cristalli. Sul fine l' olio diviene nero e denso come la pece. I cristalli che trovansi nel collo della storta, sono acido succinico imbrattato da olio empireumatico.

La preparazione dell' acido succinico si fa nelle fabbriche in cui si arroste il succino per la preparazione delle vernici; poichè il miglior punto per arrestare l' arrostimento destinato a rendere il succino solubile nell' aloole e negli oli grassi, è precisamente quello in cui cessa lo sviluppo dell' acido. D' ordinario si ottiene una trentaduesima parte di acido succinico dal succino. Secondo Barth se ne ottiene il doppio polverizzando il succino, mescolandolo prima di stillarlo con $\frac{1}{24}$ ad $\frac{1}{16}$ di acido solforico ed un ventiquattresimo di acqua, e arrestandolo in un vase piatto, finchè la massa siardivenuta d' un bruno caffè.

L' acido ottenuto è giallo o bruno-giallastro, e assai imbrattato di olio, dal quale è difficile sbarazzarlo. Si discioglie nell' acqua prodotta dalla distillazione del succino, e si feltra a traverso una carta umida la quale ritiene l' olio semplicemente mescolato con esso. Il liquor bruno che attraversa la carta si purifica nel modo seguente.

1.° Si fa digerire con carbone animale, e a preferenza con quello che ottiensi nella preparazione dell' azzurro di Prussia: poi si feltra, si fa evaporare e cristallizzare il liquore scolorito.

Questo metodo non depura l' acido dall' olio che vi si trova mescolato, e non fa che scolorire l' olio medesimo. Quindi il liquore feltrato ch' era chiaro dapprima, ritorna poco a poco giallo e bruno, a misura

che si evapora, poichè durante questa operazione l' olio si ossida e prende un colore più carico. Fourcroy era caduto in errore allorchè diceva che facendo bollire l' acido con la polvere di carbone la sua natura rimaneva alterata.

2.° L' acido disciolto e poi evaporato, si sublima in un matraccio di vetro al più mite calore possibile : a tale oggetto basta porre i carboni accesi l'uno accanto dell' altro sotto il matraccio. Si procede nella medesima guisa, come fu detto, parlando della sublimazione dell' acido benzoico. L' acido che risulta è bianco come neve e brillante.

3.° L' acido impuro si satura con carbonato potassico, di cui non bisogna però metterne in eccesso; dopo ciò si fa bollire il succinato potassico con carbone animale in polvere, si feltra il liquore, e vi si versa acetato piombico, finchè non formasi più precipitato. Il succinato piombico che si precipita, si lava prima con acqua fredda, e si disecea. Dieci parti di questo sale esigono, per essere decomposto, 3 parti di acido solforico della densità 1,85, e anticipatamente allungato con 20 a 30 volte altrettanta acqua.

Questo metodo porta la perdita di una certa quantità dell' acido stesso, poichè il succinato piombico non è assolutamente insolubile nell'acqua ; ma, in contraccambio, l' acido che si ottiene è d' una purezza perfetta.

Si è anche proposto purificare l' acido succinico facendolo bollire con acido nitrico, il quale distrugge l' olio senza intaccar l' acido; ma allora i prodotti della decomposizione dell' olio son essi che alterano la di lui purezza.

L'acido succinico offre cristalli scoloriti e traslucidi, che sono prismi retti terminati da quattro faccette poste sugli angoli laterali, il cui peso specifico è 1,55. Questi sono cristalli di acido succinico acquoso. Esso ha un sapore particolare, debolmente acido, che sempre ritiene qualche cosa dell' olio aderente all'acido, e che si conserva quasi allo stesso grado nei succinati. È volatile, si sublima senza lasciar residuo, quando non contiene più olio. Purificato colla polvere di carbone contiene

ACIDI	OSSIGENO	CARBONICO	IDROGENO
Ossalico	3	2	»
Formico	3	2	2
Succinico.	3	4	4
Acetico	3	4	6
Gallico	3	6	6
Benzoico	3	15	12
Citrico	4	4	4
Tartrico	5	4	5
Malico	6	9	6
Piromucico	6	9	4
Mucico	8	6	10

Conviene riflettere che questi volumi non sono già semplici approssimazioni ma proporzioni esatte.

10. *Degli acidi del cianogeno.*

Abbiamo precedentemente veduto t. I. p. 329, che il carbonio e il nitrogeno combinansi insieme in volumi uguali, producono un corpo chiamato cianogeno, il quale, come il cloro, il bromo, l' iodo, possiede tutte le proprietà di un corpo alogeno.

Il cianogeno forma coll' ossigeno tre acidi chiamati *cianoso*, *fulminico*, *cianico*. I due primi sembrano avere la stessa composizione, e, nello stato attuale delle nostre cognizioni riguardo ad essi, presentano l' enimma di due corpi differenti che hanno la stessa composizione e la stessa capacità di combinazione.

Acido cianoso. Allorchè si fa passare il gas cianogeno nella soluzione di una base salificabile, per esempio in un miscuglio di barite e di acqua, la barite si decompone, una porzione del cianogeno si combina col suo radicale metallico, il bario, e forma un cianuro baritico: mentre l' ossigeno della barite si combina con un' altra porzione del

cianogeno, e produce l'acido cianoso, la cui combinazione colla barite non decomposta dà origine ad un cianito baritico. Quello che accade dunque in tal caso è assolutamente simile a quello che incontrasi tutte le volte che il cloro o l' iodo si combinano con una base salificabile. Ma allorchè si opera sopra il cianogeno, la facilità con cui i suoi elementi contraggono nuove combinazioni, fa che accada una decomposizione dell' acqua, i cui risultati sono acido carbonico, ammoniaca e sottonitruro bruno di carbonio, nel quale il cianogeno ha tanta tendenza a convertirsi: ecco ciò che dà a quest'operazione un'apparenza complicata.

Vauquelin fu il primo che, nel 1818, fece sospettare l' esistenza dell' acido cianoso; ma dobbiamo a Voehler la conoscenza positiva dell' esistenza della composizione di quest' acido.

L'acido cianoso si forma in più maniere differenti, ma non in altro modo che a contatto con basi salificabili. Quantunque la maniera testè indicata sia la migliore per mettere in evidenza l'analogia del cianogeno cogli altri corpi alogeni, non è per altro una di quelle che si possano usare utilmente. Woehler ha indicato i metodi seguenti:

1.° Si distilla l' urato mercurico in una storta, e si ricevono i prodotti gasosi nella barite caustica mescolata coll'acqua. Il cianuro baritico che si forma nel tempo stesso vien decomposto da una corrente di gas acido carbonico, e si precipita poi il cianito baritico dal liquore feltrato col mezzo dell' alcoole.

2.° Si fa passare il gas cianogeno sul carbonato potassico roventato al fuoco. La massa entra in fusione, dopo alcuni istanti si svolge acido carbonico, e si finisce coll' ottenere un miscuglio di cianito e cianuro potassici.

3.° Si fa fondere il cianuro mercurico col carbonato potassico, il che fornisce gli stessi prodotti, e di più alquanto mercurio allo stato metallico.

4.° Si uniscono 13 parti di cianuro mercurico con 2 di nitro, e si accende il miscuglio per piccole porzioni in un crogiuolo rovente.

5.° Si uniscono 4 parti di prussiato di potassa in efflorescenza (cia-

nuro potassico con cianuro ferroso), con tre di nitro, e si gettano a poco a poco in un crogiuolo rovente : un poco del cianito potassico formato si volatilizza sotto la forma d'un denso fumo bianco che si condensa alla superficie dei corpi freddi.

6.° Si fa detonare il sangue diseccato, oppure il carbone proveniente dalla calcinazione del sangue, in vase chiuso, con un poco di nitro.

7.° Si mesce esattamente il sale in efflorescenza della lisciva del sangue con un peso eguale al suo di surossido manganico ridotto in polvere fina, e si riscalda la massa sinchè sia un poco rovente : se l'incalescenza fosse portata troppo lungi, una parte dell' acido cianoso formato si decomporrebbe, mentre l'ossido manganico si ridurrebbe allo stato di ossido manganoso.

In tutte queste operazioni si forma un cianito potassico; l' ultima è quella che ne produce maggiormente.

Liebig consiglia, per evitare che il calore divenga troppo forte, di riunire il miscuglio di surossido manganico e di cianuro ferroso-potassico in un mucchio conico, che si accende alla sommità; acceso, esso continua a bruciare di per sè stesso sinchè il tutto rimane ossidato.

La massa salina così ottenuta, raffreddatasi, si riduce in polvere finissima, e si fa bollire con alcoole del peso specifico 0,86. Col raffreddamento del liquore, si precipitano scaglie di cianito potassico, simili a quelle del clorato potassico. Si decanta l' alcoole che trovasi sopra i cristalli, lo si fa bollire con nuova polvere salina; si feltra il liquido bollente, si mettono a parte i cristalli ch'esso fornisce, raffreddandosi, e si continua allo stesso modo finchè l' alcoole cessa di produrne col raffreddamento.

Si ottiene a questa maniera l'acido cianoso combinato colla potassa. Sin qui è stato possibile di studiare e fissar la composizione di esso, ma non ci è riuscito ritrar l' acido cianoso puro dai cianiti. Woehler ha trovato che gli acidi svolgono dai cianiti secchi un odor acido penetrante, simile a quello dell' acido acetico : ma esso tosto sparisce, e non è pervenuto a condensare o a raccogliere il principio odoroso.

Liebig ha osservato, che allorquando si decompone incompletamente il cianito argentico sotto l' acqua, nella quale si faccia arrivare una corrente di gas solfido idrico, il liquore diviene acido, ed egli presume che contenga dell'acido cianoso con questo mezzo: ma il liquore si decompone prontissimamente. La causa che opponsi alla produzione dell' acido cianoso con questo mezzo, dipende dalla sua composizione; infatti, messo a contatto coll' acqua questi due corpi si decompongono reciprocamente. Il carbonio dell'acido si combina coll'ossigeno dell' acqua, il suo nitrogeno coll' idrogeno, e ne risultano acido carbonico da una parte, e ammoniaca dall'altra, che formano insieme il bicarbonato ammonico. Egli è perciò che versando un acido in una soluzione di cianito potassico, si svolge l'acido carbonico con effervescenza, e l' acido aggiunto si combina alla potassa e all'ammoniaca contenute nel liquore.

Più tardi Woehler ha scoperto un mezzo di ottenere l' acido cianoso puro, il quale consiste nel riscaldare l' acido cianico anidro, di cui parlerò più sotto, in un piccolo apparecchio distillatorio. Una parte dell' acido si sublima senza alterazione, mentre un' altra si trasforma in acido cianoso, con isviluppo di nitrogeno e di acido carbonico; raffreddando molto il recipiente, i vapori dell' acido cianoso vi si condensano sotto forma di sottilissime strie, come quelle dell' etere, che colano lungo le pareti interne del vase, e si riuniscono in un liquido trasparente e senza colore, che è l'acido cianoso anidro. Esso è dotato d' un odore penetrante, volatilissimo, e irrita fortemente gli occhi. Mescolato con acqua si riscalda e si trasforma, come ho detto di sopra, in carbonato amonico. Se il recipiente, nel quale l' acido si è condensato, non fosse perfettamente asciutto, vi si depongono alcuni cristalli di ureo, materia organica particolare dell' urina, che è sempre prodotta allorquando si mette l' acido cianoso a contatto coll' ammoniaca. Nulla più si sa intorno alle altre proprietà dell' acido cianoso puro.

L' acido cianoso è composto d' un volume di gas ossigeno e due volumi di cianogeno gasoso (vale a dire due volumi di carbonio e

due di nitrogeno); il che equivale, in peso, a 35,56 parti di carbonio, 41,18 di nitrogeno, e 23,26 di ossigeno. La sua capacità di saturazione è ugnale alla quantità di ossigeno ch' esso contiene. È chiaro che, siccome due volumi di carbonio (i quali con quattro volumi di ossigeno producono l' acido carbonico) attraggono dall' acido un volume e dall'acqua tre volumi di ossigeno, si svolgono sei volumi d' idrogeno, che, con due volumi di nitrogeno, producono dell' ammoniaca; ed è pur chiaro che queste affinità essendo più forti, l'acido cianoso dee essere decomposto immantinente dall'acqua.

Acido fulminico. Io debbo riunire alla storia dell' acido cianoso quella di un' altra combinazione, contenente il cianogeno e l' ossigeno, la cui natura non è per anche perfettamente conosciuta, ma che le ricerche di cui è stata l' oggetto sembrano autorizzarci a collocare in questo luogo. Quest' è l'*acido fulminico* scoperto da poco da Liebis, così chiamato perchè ha la proprietà, anche quando è unito alle più forti basi, di decomporsi con una della più violenti esplosioni, per effetto della percussione o della elevazione della sua temperatura. A dir vero, si conoscevano già da lungo tempo, sotto i nomi di argento e di mercurio fulminanti, due dei sali formati da questo acido, senza saper giustamente qnal fosse la loro composizione. Varie persone essendo rimaste uccise o mutilate, operando senza precauzione su queste pericolose preparazioni, non è a sorprendersi che per lungo tempo non si esaminassero. Liebig perfettamente ha dimostrato da poco che questi sali sono prodotti da un acido particolare capace di esser trasportato ad altre basi salificabili; e unitamente a Gay-Lnssac, egli provò che quest' acido è composto di cianogeno e di ossigeno.

L' acido fulminico si forma quando si fa disciorre una parte d' argento od una parte e due terzi di mercurio in venti di acido nitrico, il cui peso specifico sia di 1,36 ad 1,38, e si mesce poi la soluzione con 27 parti di alcoole della densità 0,85, facendo bollire il miscuglio sopra un bagno di sabbia, traendolo subito che inco-

mincia a intorbidarsi, e raffreddandolo col mezzo di una quantità di alcool che vi si versa poco a poco, finchè se n'abbia aggiunto un peso all'incirca uguale a quello impiegato la prima volta. L'ebollizione continua da sè medesima, e il liquore traboccherebbe, se non si raffreddasse continuamente, versandovi nuovo alcoole. Dacchè ogni movimento è cessato, si feltra e si lava il residuo sul feltro con acqua distillata, finchè questa non acquisti più acido libero. Quello che resta finalmente sulla carta, è il fulminato argentico o mercurioso. Non si deve toccarlo con corpi duri, poichè la menoma cagione basta acciocchè produca una esplosione terribile, anche quando esso è umido o circondato di acqua. Descrivendo questi corpi fra gli altri sali, farò conoscere il pericolo che accompagna l'esperienze su questi composti, e indicherò le precauzioni che bisogna osservare colla maggior attenzione quando s'intraprendono ricerche intorno ad essi.

La formazione dell'acido fulminico si opera a spese dell'acido nitrico e dell'alcoole. L'acido nitrico fornisce il nitrogeno, e forse anche l'ossigeno. Il carbonio poi proviene dall'alcoole. La poca solubilità della nuova combinazione nel liquido, sembra sottrarla dalla decomposizione, che, senza questa circostanza, sarebbe la conseguenza necessaria dell'azione prolungata dell'acido. Ecco il perchè i metalli de'quali i fulminati son più solubili nel liquido acido, non possono produrre acido fulminico come l'argento e il mercurio. Allorchè si mesce il fulminato argentico o mercurioso coll'acqua, e si aggiunge al miscuglio un metallo dotato di affinità più possenti, questo si combina col cianogeno e coll'ossigeno, e la metà dell'argento o del mercurio si separa allo stato metallico. A questo modo si ottengono, per esempio, i fulminati ferroso, zinchico e rameico.

Fino ad ora non si è potuto ottenere l'acido fulminico nè isolato nè acquoso. Tutte le volte che si tenta separarlo dalle basi salificabili con un acido più possente, i suoi elementi si combinano

in altre proporzioni. Gli ossiacidi lo convertono in acido idro-cianico (cianido idrico), e in ammoniaca. Gli idroacidi danno luogo alla formazione di nuovi acidi, composti di cianogeno e del radicale dell'idroacido. Gli acidi idro-clorico (clorido-idrico) e idro-iodico (iodido-idrico) danno origine all'acido idro-cianico, e resta in dissoluzione nel liquore un nuovo corpo acido, composto di cloro o di jodo, con carbonio, nitrogeno e idrogeno. Gay-Lussac e Liebig dicono soltanto che questi acidi esistono; ma nessuno si è ancor dedicato allo studio delle lor proprietà. Il solfido idrico non produce acido idro-cianico, ma un liquido acido le cui proprietà hanno alquanta analogia con quelle dell'acido idro-solfo-cianico. La più parte delle sperienze tendenti a isolare l'acido fulminico vennero eseguite fino ad ora sul fulminato argentico.

Liebig ha trovato che quando si tratta il fulminato argentico con una dissoluzione di potassa, di soda, di barite o di calce caustiche, una parte dell'ossido argentico si precipita, e si ottiene un sale più solubile nel quale l'alcali si è sostituito all'ossido argentico. (Secondo le sperienze di Liebig si separa in questo caso un terzo dell'ossido argentico, e dietro esperienze da lui fatte con Gay-Lussac se ne separa la metà.) La nuova combinazione è un sale doppio di ossido argentico e della base aggiunta. Quando si tratta coll'acido nitrico, questo s'impadronisce della base più forte, e si forma un precipitato ch'è un surfulminato argentico, dotato, come il fulminato neutro, della facoltà di fare esplosione. Questa proprietà di dare origine ad alcuni sursali, sembra estendersi alle combinazioni dell'acido fulminico colla più parte delle basi. Gli è probabile che l'acqua entri come parte costituente in questi sali, di maniera che sieno composti, per esempio, di fulminato argentico, e di acido fulminico acquoso, come accade in tutt'i sursali preparati per via umida.

Riguardo a ciò che concerne la composizione dell'acido fulminico propriamente detto, nulla si sa per anco di positivo a questo

riguardo. Nelle sperienze anticamente eseguite sulla sua decomposizione, erasi sempre ottenuto acido carbonico, ammoniaca ed acqua, e in proporzioni che permettevano considerare queste preparazioni fulminanti come sali doppi di acido ossalico con ammoniaca ed ossido argentico o mercurioso; e credevasi che la loro proprietà fulminante dipendesse dalla decomposizione istantanea dell' acido ossalico a spese dell' ossido metallico. Liebig ottenne quasi lo stesso risultato, allorchè nelle sue prime sperienze, egli decompose i fulminati mescolati con la magnesia caustica, il che si opera senza esplosione.

Nelle sperienze da lui fatte dipoi con Gay-Lussac, questi due chimici trovarono che l' idrogeno non entra nella composizione dei fulminati. Essi pervennero a mescere il fulminato argentico ben secco coll' ossido rameico, a spogliare il miscuglio nel vuoto da qualunque umidità igroscopica, e a bruciarlo poscia col metodo seguito per l' analisi dei corpi organizzati. Il risultamento fu che il fulminato argentico contiene gli stessi elementi, nelle stesse proporzioni che il cianito argentico, e ch' esso è in conseguenza un cianito argentico. Del resto Gay-Lussac e Liebig credettero dover conservare il nome di acido fulminico finchè fossero dimostrati i risultati delle loro sperienze.

Tuttavolta trovasi differenze tanto evidenti fra le combinazioni dell' acido cianoso e quelle dell' acido fulminico, che difficilmente è ammissibile la identità di composizione dei due acidi a meno di averne le prove più positive. Il cianito potassico può essere fuso al calore rovente, senza che si decomponga, non discioglie il cianito argentico, e non forma con esso alcun sale doppio: il fulminato potassico e argentico, al contrario, privato di tutto il suo ossido argentico con un' aggiunta circospetta di solfuro potassico, si costituisce nuovamente allo stato di fulminato doppio, quando vi si aggiugne un nitrato argentico. Il cianito argentico non brucia che debolmente e con uno strepito leggero quando si scalda: al contrario, il

fulminato argentico appena si tocca fa esplosione, e siccome il sursale o i doppj sali a base alcalina fanno ugualmente esplosione, la causa di tale fenomeno dipende dall' acido medesimo, e non proviene principalmente perchè la base combinata con esso abbandoni il suo ossigeno. Liebig nulla meno assicura, in memorie posteriormente pubblicate, che quando i fulminati non contengono un ossido metallico facile a decomporsi, per esempio, quando si pone il fulmioato argentico e baritico in digestione collo zinco, l' argento si ripristina, e si ottiene un fulminato zinchico e baritico, che riscaldato a + 150 gradi, si decompone con sibilo, ma senza esplosione. Tuttavia ciò non ispiega il perchè non faccia il cianito argentico esplosione. I cianiti sono decomposti dall' acqua; i fulminati non lo sono minimamente. Da questo si può giudicarne, dietro le analisi eseguite fino ad oggi, gli acidi cianoso e fulminico hanno assolutamente la medesima composizione. Liebig ha pur detto che il fulminato argentico, decomposto dal gas solfido idrico colle medesime precauzioni usate pel cianito argentico, fornisce anche il medesimo liquor acido, contente l'acido cianoso.

Acido cianico. Quest' acido fu ottenuto recentissimamente da Serullas: egli l' ottenne decomponendo il clorido cianico (percloruro di cianogeno) coll' acqua. Sottomettendo quest' acido a un esame profondo, Woehler trovò ch' esso era identico con quello che i chimici conoscono già, dopo Scheele, sotto il nome di acido piro-urico, sebbene la sua composizione non sia stata scoperta che da Serullas.

Questo chimico prepara l' acido cianico facendo bollire il clorido cianico ben polverato con l' acqua in un matraccio a collo lungo. Il clorido è decomposto: il cloro combinasi coll' idrogeno, e il cianogeno coll' ossigeno dell' acqua. Una porzione del clorido è trascinato dai vapori, ma essa condensasi nel collo del matraccio, che ha bisogno perciò di essere lungo, e torna a discendere con l' acqua. Quando il clorido è decomposto, si versa la dissoluzione in

una capsula, e si evapora presso che a secchezza. Il residuo salino è allora triturato, e lavato sopra un feltro coll' acqua fredda, finchè il liquore non intorbida più una dissoluzione acida d' argento. Ciocchè resta sul feltro è l' acido cianico.

Woehler indica un mezzo più facile e più economico per prepararlo: questo consiste a riscaldare lentamente i cristalli d' ureo perfettamente puro in un matraccio di vetro, fino a che non si svolge più carbonato ammonico. Tostamente si separa dall' ureo in fusione una materia solida e granellosa: la massa prende la consistenza d' una poltiglia, e finisce con lasciare una polvere secca, grigia o d' un bianco sporco. L' operazione è allor terminata. Questa polvere è l' acido cianico. Per purificarlo discioglicsi nell' acqua bollente: si depone col raffreddamento del liquore, sotto forma di piccoli cristalli brillanti perfettamente bianchi.

L' acido cianico è senza colore nè odore e quasi insipido; arrossa la carta di tornasole. Esposto al calore del mercurio bollente si sublima in parte sotto forma di aghi bianchi, brillanti; mentre un'altra parte si trasforma, come ho già detto, in acido cianoso, in acido carbonico e in nitrogeno. Secondo Woehler, esso può esser ottenuto allo stato anidro e allo stato acquoso. Preparato coi metodi indicati, esso è acquoso. I suoi cristalli sono romboedri secondo Serrulas, secondo Woehler essi appartengono al sistema prismatico obliquo (zeyund ein-gliedriges system). All' aria calda essi perdono 23, 4 per cento di acqua, divengono latticinosi ed opachi, e passano allo stato di acido anidro, che si può del pari ottenere sotto forma cristallina, discioglicndolo a caldo nell' acido solforico o idroclorico concentrato, e lasciando raffreddare la dissoluzione. Con un lento raffreddamento si ottengono ottaedri regolari; raffreddato prontamente, l' acido cristallizza in prismi a quattro piani, un poco obliqui, terminati da piramidi a due facce. Riscaldati al contatto dell' aria questi cristalli non cadono in efflorescenza; ma spingendo il calore vieppiù, essi decrepitano fortemente. Convien

osservare che l' acido cianico si discioglie, mediante il calore, negli acidi solforico, nitrico e idroclorico, senza soggiacere ad alterazione. Esso forma colle basi salificabili, alcuni sali particolari che vengono decomposti dall' azione del fuoco, ma che non fulminano punto.

Quest' acido è composto di 62,257 parti di cianogeno e 37,743 di ossigeno: il che fa un volume del primo e due del secondo, cioè a dire il doppio di quello che trovasi nell' acido cianoso; se si prendono isolatamente gli elementi che lo costituiscono, esso contiene volumi uguali di ciascuno.

II. DEGLI IDROACIDI.

S' intendono per *idroacidi* gli acidi che contengono un corpo elettronegativo combinato coll' idrogeno. I corpi elettronegativi che possono formare degli acidi coll' idrogeno, sono corpi alogeni, o corpi anfigeni. Dietro ciò si dividono questi acidi in idroacidi dei corpi alogeni e in idroacidi dei corpi amfigeni. La prima classe comprende gli acidi idroclorico, idrobromico, idroiodico, idrofluorico, idrocianico, idrosolfocianico; la seconda, l' acqua (acido idrico) considerata come corpo elettronegativo, ma che appartiene con eguale diritto alla serie degli ossidi elettronegativi, e il solfido idrico, il selenido idrico, e il tellurido idrico. I primi sono acidi possentissimi, manifestamente acidi, e perfettamente simili agli ossiacidi; ma non si combinano punto colle basi salificabili: essi invece le decompongono e producono alcuni sali aloidi, mentre l' idrogeno si unisce al corpo anfigeno col quale esso si separa. Allorchè uno di questi acidi si combina con un sale aloido, la combinazione è acida al pari di un ossisale acido, come avrò occasione di far vedere più circostanziatamente in seguito. Al contrario gl' idroacidi dei corpi amfigeni si combinano colle basi, e producono certi sali che non sono punto acidi, ma neutri o piuttosto alcalini, imperciocchè

questi acidi sono dotati di proprietà elettronegative assai poco manifeste. Le ossibasi sono decomposte dagli idroacidi del solfo, del selenio e del telluro colla formazione di acqua e di solfobasi di selenibasi o di telluribasi. Quando l'idroacido trovasi in eccesso, esso combinasi colla base di nuova formazione. Peraltro, quest'ultimo caso non incontrasi che riguardo a quelle che sono prodotte dagli alcali o dalle terre alcaline, e non accade giammai colle altre.

Gl'idroacidi possono, al pari degli ossiacidi, venir divisi in due classi, quelli di radicale semplice, e quelli di radicale composto. La seconda non comprende che quelli formati dal cianogeno e dal solfocianogeno. Nella descrizione che io passo a dare di questi corpi, parlerò primieramente di quelli che hanno un radicale semplice; poi tratterò di quelli il cui radicale è composto.

Non si conosce ancora alcun radicale che produca più d'un acido coll'idrogeno, quantunque il solfo e l'iodo sieno suscettivi di combinarsi in più proporzioni con esso. Se tuttavolta si scoprissero un giorno più gradi di acidificazione coll'idrogeno, si potrebbero formare le loro denominazioni dietro lo stesso principio seguito per quelle degli ossiacidi.

V'ha anche un'altra classe di idroacidi dotati di proprietà acidissime e di affinità possenti, che contengono più di un radicale, ma che, per mia opinione, non debbono essere posti nel numero degli acidi di radicale composto. Questi nascono allorchè un idroacido si combina con un corpo composto del radicale dell'idroacido e di un corpo combustibile, il più delle volte elettronegativo, per esempio, allorchè l'acido idrofluorico si combina col fluorido silicico o col fluorido borico, l'acido idrosolforico col solfido carbonico, l'acido idrocianico col cianuro ferroso. Queste combinazioni hanno un sapor acido e si comportano alla maniera degli acidi forti. Allorchè esse si mettono a contatto con corpi ossidati, l'idrogeno dell'idroacido si ossida a spese dell'ossido, il cui metallo si sosti-

tuisce all' idrogeno; e da ciò risulta un sale che devesi, propriamente parlando, considerare come un composto di due combinazioni saline. Pertanto quando si satura esattamente l' acido idrofluosilicico con una base salificabile, come la potassa, si forma dell' acqua e una combinazione di fluorido silicico e di fluoruro potassico. Ciò prova che in questo caso il fluorido silicico non può essere riguardato come principio costituente del radicale d' un idroacido, perchè se si aggiunge nuova quantità di potassa, si separa parte dell' acido silicico, e il sale si converte interamente in fluoruro potassico. Peraltro, alcuni chimici sono inclinati a considerar questi corpi acidi come idroacidi di radicale composto. Quantunque sia indifferente ammettere questa ipotesi o l' altra, purchè si ravvisino sempre alla stessa maniera, mi sembra pertanto che si debba stabilire il principio, che un idroacido contiene un radicale composto, quando una base salificabile messa in eccesso non distrugge la composizione di questo radicale per via umida, alla temperatura ordinaria dell' atmosfera, e che al contrario il corpo suscettibile di esser separato dalla combinazione mediante un alcali o un' altra base salificabile, non può esser considerato come parte costituente dell' acido.

Gli idroacidi sono generalmente solubili nell' acqua. Ma non si conosce alcuna combinazione di questi acidi coll' acqua che corrisponda agli ossiacidi acquosi, o che si possa loro paragonare. Potrebbesi dire, al contrario, che gli ossiacidi acquosi sono analoghi agli idroacidi anidri riguardo alla loro natura, come avrò in seguito occasione di far vedere, parlando dei sali che gl' idroacidi formano colle basi.

Non v' ha che un solo idroacido, l' acido idroclorico, che possa esser prodotto dal contatto immediato del radicale col gas idrogeno. Ma la maniera più ordinaria di ottenere questi acidi consiste a trattare una combinazione del radicale dell' idroacido con uno dei metalli che sono suscettivi di decompor l' acqua me-

diante un ossiacido acquoso che comunemente è l'acido solforico; il metallo si ossida a spese dell'acqua, e l'idrogeno, invece di rendersi libero, si combina col corpo alogeno od anfigeno reso libero, e produce così un acido che si separa allo stato di gas o passa nel recipiente allo stato liquido.

A. DEGLI IDROACIDI DI RADICALE SEMPLICE

1. *Dell' acido idroclorico.*

L'acido idroclorico *(clorido idrico, acido muriatico)*, conosciuto da lungo tempo sotto il nome di *acido del sal marino*, erasi così nominato dal sale che lo fornira colla sua decomposizione mediante l'acido solforico.

Non incontrasi in natura che tra i prodotti dell'azione vulcanica. Esso è una delle sostanze aeriformi ch'escono dal cratere dei vulcani, in vicinanza dei quali trovasi talvolta anche allo stato di libertà in laghetti di acqua.

Il sal marino è composto di cloro e di un metallo chiamato sodio. Allorchè si versa sopra di essò l'acido solforico acquoso, il sodio si combina coll'ossigeno dell'acqua, e produce la soda, la cui unione coll'acido solforico dà origine al solfato sodico; mentre il cloro e l'idrogeno, combinandosi allo stato nascente, formano l'acido idroclorico.

Per preparare quest'acido si adopera un apparecchio rappresentato tav. IV, fig. 1. S'introduce prima il sal marino nella storta, per la tubulatura della quale si versa poi l'acido solforico concentrato. Adoprasi utilmente in questo caso un tubo di sicurezza (se ne vegga la descrizione nell'appendice), mediante il quale si può versar l'acido poco a poco per piccole porzioni, e che, permettendogli di entrare liberamente nella storta, chiude nondimeno il passaggio al gas acido idroclorico che si svolge. Cento parti di sale ne esigono 84 di acido solforico della densità 1,85. Quando l'acido entra a contatto col sale,

accade uno svilluppo di gas con rigonfiamento della massa; la quale traboccherebbe fuor della storta, se s'introducesse tutto l'acido in una volta. Si luta la storta ad un recipiente ugualmente tubulato e guernito di un tubo che immerge in un fiasco pieno per metà di acqua distillata. Il recipiente è destinato a ricevere tutto ciò che potrebbe accidentalmente scappar dalla storta, nonchè la piccola quantità di acido liquido men puro che passa ordinariamente verso il fine dell'operazione. Si pone la storta in un bagno di sabbia, ma non si comincia a far fuoco sotto essa se non quando tutto l'acido solforico vi è stato introdotto.

Siccome la storta impiegata a questa operazione è ordinariamente perduta, e, in molti luoghi, le storte tubulate sono ugualmente care e difficili a procurarsi; si può servirsi collo stesso intento, d'un fiasco di vetro rotondo di grandezza conveniente, oppure d'un fiasco di gres. Si guernisce l'orificio di questo vase con un turacciolo di legno bene accomodato con due fori, pei quali passano due tubi, quello di sicurezza, di cui ho parlato, e un altro, che deve essere di sufficiente lume per dar uscita al gas. Il turacciolo può anche essere di sovero, poichè quantunque l'acido lo intacchi, ottura perfettamente il vase se l'operazione non dura lungamente, ed è facile sostituirne un altro se viene distrutto. Tuttavia è assai meglio impiegare turaccioli di steatite, (spekstein). Si otturano tutte le fessure con un luto di argilla e di vernice ad olio di lino. (*Vedasi* l'articolo *luto* nell'Appendice.) Il tubo di sviluppo attraversa un turacciolo ermeticamente adattato ad un recipiente tubulato, il quale può essere in tal caso assai piccolo, e vi si può anche sostituire una bottiglia di collo abbastanza largo onde permettere che il suo turacciolo riceva anche il tubo di sviluppo del gas. Siccome l'azione dell'acido sul sovero del recipiente non è sollecitata dal calore, esso chiude ordinariamente bene per tutta la durata dell'operazione. La fig. 9, tav. IV, rappresenta questo apparecchio. A è un fiasco di vetro verde ordinario della tenuta di due a trecento pollici cubici; BB un bacino nel quale il fiasco è circondato

di sabbia che si può riscaldare in un fornello disposto a questo oggette; C il tubo di sicurezza; D il tubo di svolgimento che, al pari del precedente, è ermeticamente adattato con luto ad olio di lino, in un turacciolo di legno forato; F un piccolo recipiente tubulato per ricevere il liquido acquoso che distilla; F un tubo ricurvo che attraversa un turacciolo di sovero nella tubulatura del recipiente, e conduce il gas nel fiasco H ripieno d' acqua per metà; I un sostegno del recipiente; G indica l'estremità più corta del tubo F che immerge nel recipiente. Dopochè il tubo è adattato nel turacciolo di sovero, si attornia al di sotto del turacciolo con un filo di platino, rivolto in maniera che discenda nel vase come un prolungamento del tubo. L'oggetto di questa disposizione è di ottenere che il liquido, il quale comincia a condensarsi nel tubo verso la fine della operazione, coli nel recipiente. Nel caso contrario, esso è sempre spinto innanzi dal gas, e finisce col votarsi nel fiasco ove altera la purezza dell' acido, poichè esso è ordinariamente colorito.

La preparazione dell' acido idroclorico sotto forma liquida è una delle operazioni più comuni dei laboratoi; e quest' acido è uno dei reagenti più usati, riguardo al quale si esige una purezza tanto assoluta che non può adoperarsi quello che vendesi dai fabbricatori.

Altravolta accostumavasi diluire l' acido solforico con acqua, per cui passava l' acido idroclorico liquido nel recipiente. Questo metodo esigeva comunemente che lo si distillasse una seconda volta per ottenerlo puro. Ma, seguendo quello ora descritto, l' acido si svolge sotto forma di gas, e il tubo che parte dal recipiente non porta che gas nell' acqua del fiasco destinato a ricevere l' acido. Quest' acqua riscalda, e, se non si avesse l' attenzione di raffreddare il fiasco, essa prenderebbe una tale temperatura, che l' assorbimento del gas diverrebbe molto difficile. Perciò il fiasco s' immerge in un vase pien di acqua fredda, che si rinnova sovente, oppure vi si mesce ghiaccio o neve se le circostanze il permettono. Il gas che passa da prima, attraversa l' acqua, e le sue

bolle lasciano un leggero fumo, allorchè scoppiano alla superficie. Quest' effetto dipende dall' aria atmosferica del fiasco, la quale si unisce col gas acido idroclorico già condensato in vapore. La quantità di aria diminuisce ben presto, le bolle accendenti divengono sempre più piccole; e finiscono collo sparire interamente. In seguito il gas, il quale si produce in rapida corrente, viene assorbito con uno strepito cagionato dal fischio del liquido al momento che il gas viene assorbito; e nel tempo stesso scorgesi un liquido grave colare continuamente in istrie dense dall' orificio del tubo nel fondo del fiasco. Questa circostanza non permette sprofondare molto il tubo nell' acqua, ma soltanto fargli toccare la superficie. E ciò perchè il liquido comincia sempre a saturarsi verso il fondo, e soltanto alla fine se ne carica la superficie. Quanto meno il tubo immerge nell'acqua, tanto più facile è ritener chiuse le giunture dell' apparecchio, com' è evidente. Allorchè il gas comincia a non essere più assorbito, si toglie il fiasco, e se ne sostituisce un altro ripieno d' acqua fresca.

Se vuolsi raccogliere l' acido allo stato gasoso, si sostituisce al tubo che conduce il gas, un altro tubo ricurvato in modo da potersi introdurre in una tinozza a mercurio, e si chiude il tubo di sicurezza con un turacciolo, oppure si carica di mercurio, senza di che la pressione del mercurio della tinozza scaccerebbe il gas pel tubo di sicurezza. Non bisogna cominciare a raccogliere il gas sul mercurio se non quando l' operazione sia durata sì lungo tempo, che il gas venga assorbito dall' acqua senza residuo sensibile. In qualunque maniera si operi, anche assai in grande, l' aria atmosferica contenuta nell' apparecchio non è giammai interamente espulsa, quantunque essa esauriscasi di più in più, e trovasi sempre che dopo l'assorbimento del gas che fa l'acqua, ne resta una porzione benchè a dir vero incalcolabile.

Il sal marino e l' acido solforico che adopransi, sono di rado tanto spogli di umidità che non contengano un poco di acqua non necessaria alla produzione del gas acido idroclorico. Quest' acqua

passa verso la fine della operazione, e i vasi riempionsi allora di vapori acquei, che il menomo raffreddamento condensa: da ciò risulta un vuoto che l'aria esterna tende a riempire, di maniera che l'aria comprimendo l'acido nel fiasco, lo scaccerebbe nel recipiente; si previene quest'inconveniente, disponendo il tubo di sicurezza per guisa di permettere all'aria di entrar facilmente per esso, mentre esso pure impedisce che il gas acido idroclorico possa scappare.

L'acido idroclorico è un gas permanente alla temperatura e alla pressione ordinaria dell'atmosfera, il quale però si liquefà alla temperatura di + 10 gradi sotto una pressione di 40 atmosfere. Davy trattò il sale ammoniaco coll'acido solforico in un tubo di vetro saldato alle due estremità, secondo il metodo da me indicato parlando dell'acido carbonico. Egli ottenne a questa maniera un liquido giallastro. Faraday fece vedere in seguito che tale colore dipende dal ferro, e che l'acido idroclorico liquido è scolorito. Esso rifrange la luce con minor forza dell'acqua.

L'acido gasoso è scolorito. Ha un odore acido, acre e soffocante, e diffonde un denso fumo nell'aria; ciò dipende perchè esso condensa il gas acquoso dell'aria, e lo converte in acido idroclorico liquido estremamente diviso, che forma un vapore visibile. Il suo peso specifico viene indicato fra 1,23 ed 1,278. Siccome questo gas, dietro ciò che ho già detto parlando del cloro, è composto di uguali volumi di gas idrogeno e di cloro gasoso, senza condensazione, il suo peso specifico calcolato dietro quello dei gas che lo costituiscono, dev'essere 1,269, ch'è il medio aritmetico dei pesi specifici dei gas idrogeno e cloro. Esso è composto in peso di 97,26 parti di cloro; e 2,74 d'idrogeno.

L'acido idroclorico gasoso non è decomposto dal carbone, nemmeno col soccorso del più forte calore; ma lo è dai metalli che decompongono l'acqua, i quali corpi si combinano col cloro e lasciano libero il gas idrogeno che forma la metà del volume del gas acido. Gli ossidi metallici lo decompongono del pari; il cloro si combina col

metallo, e l'idrogeno coll'ossigeno, producono acqua, che distilla, se si fa l'esperienza ad una temperatura elevata. Alla temperatura ordinaria dell' atmosfera, gli ossidi che costituiscono le basi più forti sviluppano un alto grado di calore allorchè decompongono il gas acido idroclorico. Se, per esempio, s' introduce la barite pura e anidra in questo gas, essa convertesi in cloruro baritico con isviluppo di luce, e si condensa acqua sulle interne pareti del vase. Il gas non lascia scappare sì facilmente il suo idrogeno senza la presenza di un corpo col quale il cloro possa combinarsi; e allorchè dopo avar mescolato insieme il gas acido idroclorico e il gas ossigeno, si fa passare la scintilla elettrica attraverso il miscuglio, formasi bensì una piccola quantità di acqua, ed un poco di cloro è reso libero: ma la decomposizione non oltrepassa, dietro l'esperienza di Henry, un trentacinquesimo del volume del gas.

Il gas acido idroclorico è assorbito dall'acqua con una tale avidità, che un fiasco ripieno di questo gas, aprendolo sott'acqua, se ne riempie sì presto com'esso fosse votato di aria. Quest' è una bella esperienza, che riesce perfettameate allorchè, per esempio, avendo quasi interamente riempito un fiasco di questo gas sul mercurio, si mette il dito sul suo orificio, e lo si immerge capovolto nell'acqua, ritraendone il dito sotto la superficie del liquido.

L' acqua saturata di gas acido idroclorico forma quello che noi chiamiamo acido idroclorico concentrato. Quest'è un liquido scolorito che sparge nell' aria densi fummi bianchi. Esso ha un odor acido e soffocante, un sapor acre e corrosivo. Allorchè si mantiene la temperatura dell'acqua allo zero, o vicina a questo punto, e la si satura a questa temperatura col gas acido, il peso specifico dell'acido può essere portato fino ad 1,2109, e contiene allora in gas fino 480 volte il volume dell'acqua. Se si satura l'acqua alla temperatura ordinaria dell'atmosfera, il suo peso specifico diviene 1,192: essa contiene allora 0,383 del suo peso di gas. Una parte di sal marino fornisce tanto gas per saturare una parte di acqua, il di cui peso trovasi allora portato ad

1,62. Il liquido perfettamente saturato bolle a qualunque temperatura superiore a quella in cui la saturazione si è operata; ma dietro l'esperienze di Dalton, un acido il cui peso specifico è 1,19, non entra in ebollizione che a + 60 gradi, in un apparecchio distillatorio, e la quantità rispettiva di gas che ritiene, diminuisce continuamente; mentre il punto di ebollizione si accresce poco a poco fino a + 110 gradi, termine al quale il liquido passa nella distillazione senza più provare cangiamento, nè fornire maggior proporzione di gas. Il suo peso specifico è allora 1,094. Quando si fa bollire l' acido idroclorico liquido di un piccolo peso specifico, la maggior parte dell'acqua si evapora, finchè l' acido abbia acquistato una concentrazione tale che la sua densità divenga 1,094; allora esso medesimo passa nel recipiente senza provar cangiamento.

L' acido idroclorico concentrato agisce sulle materie organiche assolutamente allo stesso modo con cui agisce l'acido solforico. Esso annerisce, e distrugge la loro composizione; ma esercita colle materie animali meno azione che sulle materie vegetabili. Diluito di acqua è inerte; ma versandone una goccia sulla bambagia o sul lino e lasciando che si concentri coll' evaporazione, il luogo bagnato trovasi corroso e friabile. L' acido liquido ha talvolta un color giallo. La cagione più ordinaria n' è un poco di materia organica decomposta, per esempio luto, sovero od altro ch' entri nella formazione dell' apparecchio. Talvolta questo colore dipende dal ferro, ed anche talora l' acido dopo essere stato in riposo per alcuni giorni, depone una polvere rossa, ch' è selenio, proveniente dall' acido solforico ch' era selenifero. In nessuno di questi casi può adoprarsi un tal acido come reagente, quantunque possa benissimo servire ai bisogni delle arti. La tavola seguente, di Edm. Davy, indica le differenze della sua concentrazione dietro quelle del suo peso specifico:

PESO specifico	QUANTITA' di acido per cento	PESO specifico	QUANTITA' di acido per cento
1,21	42,43	1,10	20,20
1,20	40,80	1,09	18,18
1,19	38,38	1,08	16,16
1,18	36,36	1,07	14,14
1,17	34,34	1,06	12,12
1,16	32,32	1,05	10,10
1,15	30,30	1,04	8,08
1,14	28,28	1,03	6,06
1,13	26,26	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,11	22,22		

Ho detto che l' acido idroclorico è uno dei reagenti più impiegati nella chimica. I suoi usi nelle arti e manifatture sono del pari estesissimi; di maniera che la conoscenza esatta della sua natura è più necessaria al chimico pratico che quella di qualunque altro acido.

Acqua regia. — Allorchè si mesce l' acido idroclorico coll' acido nitrico, l' aspetto del liquido cangia immediatamente: scolorito, diviene giallo, e, se i due acidi sono concentrati, acquista un odore di cloro e di acido nitroso. Questo miscuglio ricevette il nome tecnico di *acqua regia*, perch' è il miglior dissolvente dell' oro, chiamato *re dei metalli* dagli antichi chimici. Il metodo che meglio conviene per ottenerla, consiste a mescere insieme due parti di acido idroclorico ed una di acqua forte. Ma la si prepara anche disciogliendo il nitro nell' acido idroclorico, oppure il sal marino nell' acido nitrico. La proprietà che ha questo miscuglio di disciogliere i metalli, meglio che non farebbe ciascuno dei due acidi presi separatamente, dipende per-

chè nel liquore, formasi alquanto cloro a spese dell' acido nitrico, il quale viene ridotto dall' idrogeno dell' acido idroclorico allo stato di acido nitroso : questo contribuisce, unitamente al cloro, a produrre la colorazione in giallo, essendo l' uno e l' altro di questo colore. La decomposizione si arresta allorchè il liquido è saturato di cloro, e non isvolge cloro gasoso a meno che non si riscaldi ; poichè allora continua la decomposizione, finchè l' uno dei due acidi è interamente decomposto. Se s' immerge un metallo nell' acqua regia, esso s' impadronisce del cloro, si discioglie nel liquido, e l' operazione dura finchè tutto il metallo sia convertito in cloruro metallico, o l' uno degli acidi sia decomposto. Se la operazione continua, ciò nasce perchè il liquore non può giammai saturarsi di cloro libero, il quale viene a proporzione assorbito dal metallo. Questa dissoluzione progredisce più rapidamente a caldo che a freddo ; ma se adoprasi acqua regia troppo concentrata, vi è il pericolo di perdere molto cloro facendo concorrere il calore. La dissoluzione di un metallo nell' acqua regia è accompagnata da uno sviluppo di gas ossido nitrico, e si potrebbe dietro ciò conghietturare che l' idrogeno dell'acido idroclorico renda l' acido nitrico allo stato di ossido nitrico ; ma Humphry Davy ha dimostrato con esperienze, che un miscuglio di acido idroclorico e di acido nitroso, non possede in alcuna maniera le proprietà dell' acqua regia. In conseguenza lo sviluppo dell'ossido nitrico dipende dalla decomposizione spontanea dell' acido nitroso in acido nitrico e in ossido nitrico, di cui ho parlato facendo la storia di quest' acido.

L' acqua regia è di un uso generale per disciogliere l' oro, il platino e i solfuri metallici, ugualmente che per acidificare il solfo. Adoprasi del pari in varj altri simili casi.

2. *Dell' acido idrobromico.*

Non possediamo fino al presente altre notizie sull' acido *idrobro-*

mico (bromido idrico) se non quelle che risultano dalle sperienze di Balard che lo scuoprì.

L' idrogeno e il bromo combinansi difficilmente insieme. La luce solare non contribuisce alla loro unione; ma ad una temperatura elevata si combinano benchè lentamente. Il bromo scaccia l' iodo, il solfo, e il fosforo dalle loro combinazioni coll' idrogeno, e produce l'acido idro-bromico; ma non decompone l' acqua ad alcuna temperatura.

Si può procurarsi l' acido idrobromico distillando il bromuro potassico coll' acido solforico concentrato; ma a questa maniera ottiensi l' acido mescolato col bromo e con l' acido solforoso, poichè l' idrogeno dell' acido idrobromico decompone una parte dell' acido solforico. Il metodo che meglio riesce, consiste ad unire il bromo e il fosforo sotto una piccola quantità d' acqua: si produce un bromuro fosforoso o fosforico, che si decompone al contatto dell' acqua, svolgendo un gas acido idrobromico, che si può raccogliere sul mercurio, o farlo assorbire dall' acqua, come si opera per l' acido idroclorico.

Questo gas è scolorito, e produce un denso fumo nell' aria. Esso ha l' odore dell' acido idroclorico. Il suo peso specifico è 2,731. Quando si fa passare a traverso un tubo incandescente, solo o mescolato con gas ossigeno non si altera menomamente. Esso reagisce sui metalli e sui loro ossidi alla stessa maniera assolutamente che reagisce il gas acido idroclorico. Il cloro ne precipita il bromo, e si converte in acido idroclorico. Il gas idrobromico si discioglie istantaneamente nell' acqua, la quale, quando n' è saturata, diviene fumante.

L' acido idrobromico liquido così preparato ha un peso specifico maggiore di quello dell' acido idroclorico. Esso è scolorito, fortemente acido, e si conserva all' aria senz' alterazione; discioglie il bromo in maggior quantità che non fa l' acqua sola, e diviene d' un rosso carico. L' esperienza non ha ancor deciso, se questa dissoluzione sia una combinazione diffinita d' idrogeno con maggior quantità di bromo, o non sia che una semplice soluzione. Quando la si distilla, il bromo si volatilizza, e la maggior parte dell' acido idrobromico rimane nella storta. L' acido nitrico decompone l' acido idrobr o-

mico rimane nella storta. L'acido nitrico decompone l'acido idrobromico; esso ne svolge un poco di bromo, e produce un'acqua regia che discioglie l'oro ed il platino.

La composizione dell'acido idrobromico è analoga a quella dell'acido idroclorico. Esso è composto di uguali volumi dei due elementi combinati insieme senza condensazione: di maniera che quando si decompone il gas acido idrobromico mediante il potassio, si produce un bromuro potassico, e del gas idrogeno, che occupa la metà del volume del gas acido. In cento parti, esso ne contiene 98,73 di bromo, e 1,27 d'idrogeno.

3. *Dell' acido idroiodico.*

L'*acido idroiodico* (*iodido idrico*) non trovasi in natura allo stato di libertà. Non si può procurarselo trattando un joduro metallico, come quello di sodio coll'acido solforico acquoso; imperciocchè l'acido idroiodico è decomposto dall'acido solforico con formazione di acqua e di acido solforoso, e con separazione di jodo puro.

Vi sono differenti maniere di preparare l'acido idroiodico secondo che vuolsi ottenerlo sotto forma gasosa o combinato coll'acqua, e sotto forma liquida. Ecco come ottiensi l'acido gasoso. Si prende un tubo di vetro saldato ad una delle sue estremità, oppure un matraccio di vetro ristretto; vi s'introducono nove parti di jodo, con una parte di fosforo, e si copre il miscuglio con uno strato di vetro in polvere; poi si fa riscaldare, finchè siasi operata la combinazione, e quando il vase è raffreddato, si umetta con acqua la polvere di vetro; poi si chiude l'apertura del vase con turacciolo di sovero, attraversato da un tubo di vetro proprio a raccogliere il gas. Al momento in cui l'joduro di fosforo è toccato dall'acqua, formasi acido fosforoso e acido idroiodico; quest'ultimo scappa sotto forma di gas, perchè non v'ha acqua bastante a condensarlo. Non si può raccoglierlo sul mercurio, poich' esso ne assorbe rapidamente l'jodo, e ne separa

l' idrogeno. Non si può nemmeno raccogliere sull' acqua, che lo condenserebbe poco a poco : bisogna dunque introdurlo in un fiasco, mediante un lungo tubo che immerge fino al fondo; e, quando è talmente ripieno che comincia a traboccare, si sostituisce un altro fiasco, come ho detto trattando del cloro. Il gas si svolge dapprima, senza che abbisogni il concorso del calore; ma sul fine è d' uopo favorirne lo sviluppo con una leggera elevazione di temperatura.

F. d'Arcet raccomanda come il metodo più facile a preparare l'acido idroiodico gasoso, di prendere l'acido ipofosforoso, sì concentrato, ch' esso svolga gas fosfuro diidrico quando si fa riscaldare, unirlo con un peso di jodo uguale al suo, in un apparecchio proprio allo sviluppo del gas, e riscaldare dolcemente il miscuglio. Lo sviluppo del gas accade in una maniera rapida e regolare. Si può raccogliere questo gas sul mercurio, giacchè il vase si riempie sì presto che non ha tempo di agire sul metallo. L' acido fosforico rimanente è bianco, e sembra contenere una combinazione di fosfuro, d' idrogeno e di acido idroiodico di cui si darà la descrizione in altro luogo.

Il gas acido idroiodico rassomiglia per le sue proprietà al gas acido idroclorico. Esso è scolorito, fuma all' aria, esala un odore acido soffocante, ed è assorbito in grande quantità dall'acqua. Quest'è uno dei gas più pesanti che si conoscono. Il suo peso specifico è 4,44 dietro il pesato di Gay-Lussac, e risulta da volumi uguali di jodo gasoso e di gas idrogeno, che non soggiacciono a condensazione al momento della lor combinazione. Dietro ciò il suo peso specifico determinato dal calcolo, dev' essere 4,3849. Allorchè si fa riscaldar solo, una parte si risolve al calore rovente in gas idrogeno e in jodo gasoso; ma se si mesce col gas ossigeno, si converte totalmente in acqua e in jodo. Tutt' i corpi ossidati che cedono facilmente il loro ossigeno, per esempio gli acidi nitrico solforico clorico jodico, i sali ferrici ec., ossidano l' idrogeno, e mettono l' jodo in libertà. Allorchè si mesce col gas cloro, formasi acido idroclorico, e si separa jodo. I metalli s' impadroniscono del suo jodo, e lasciano tanto gas idrogeno,

che forma la metà del suo volume. Gli ossidi metallici producono acqua e joduri metallici. S' ignora se questo gas possa essere liquefatto colla pressione.

Si ottiene l' acido idroiodico liquido, saturando l' acqua col gas preparato secondo il metodo testè descritto, oppure diluendo l' jodo nell' acqua, e facendo attraversare il liquido da una corrente di gas solfido idrico, mentre si procura di mescerlo continuamente. In questo ultimo caso, l' jodo si combina coll' idrogeno, e il solfo precipita. Si continua l' operazione finchè il liquore contiene un eccesso di gas solfido idrico. Dopo ciò si fa riscaldare per iscacciar questo eccesso, si feltra e si serba in un vase bene otturato. Bisogna mescere continuamente la massa durante il corso di questa operazione; poichè altramente il solfo precipitato si agglomera coll' jodo non ancora acidificato, e finisce coll' inviluppparlo talmente, ch'esso non può più entrare a contatto col solfido idrico: e ciò condusse alla falsa idea di considerare questo precipitato di solfo come una combinazione di solfo, di jodo e di idrogeno.

L' acido idroiodico è assorbito dall'acqua colla stessa rapidità che lo è l' acido idroclorico, ma in quantità ancora più grande. Il liquore saturato è scolorito e fumante: rassomiglia nel sapore e nell' odore all' acido idroclorico fumante. Allorchè si riscalda svolgesi gas, secondo Gay-Lussac, finchè il suo peso specifico è ridotto ad 1,70. Il suo grado di ebollizione trovasi allora fra + 125 e + 128 gradi. Quando si lascia l'acido idroiodico liquido in contatto coll'aria, si colora poco a poco in giallo, in bruno, e finalmente in bruno assai carico. Questo cangiamento dipende perchè l' idrogeno si ossida poco a poco a spese dell' aria, finchè al fine non resta più che la metà combinata con tutto l' iodo, la quale combinazione si forma ugualmente allorchè si discioglie l' jodo, fino a saturazione, nell' acido idroiodico liquido.

Siccome l' jodo gasoso è il più grave di tutt' i gas, e l' idrogeno il più leggero, la quantità d' idrogeno contenuta in 100 parti di acido

idroiodico è pochissimo considerabile. Essa arriva nell' acido idroiodico a 0,784 sopra 99,216 di jodo; e nella combinazione bruna a 0,394 sopra 99,606 di jodo.

L'acido idroiodico si combina con un volume uguale al proprio di gas fosfuro d'idrogeno prodotto dalla distillazione dell'acido fosforoso concentrato. Ne risulta un corpo solido, cristallizzabile, la cui scoperta è dovuta a Dulong, e che Houtou-Labillardiere ha studiato di poi. Questa combinazione accade quando raccogliesi il gas fosfuro d'idrogeno sul mercurio, e poi vi s'introduce il gas acido idroiodico: i gas si riuniscono, e si condensano i cristalli cubici, bianchi, che si sublimano a dolce calore, senza prima incominciare a fondersi. L'acqua, l'alcoole, gli acidi (per effetto dell'acqua che contengono) e gli alcali (in virtù della loro affinità per l'acido idroiodico) decompongono questo corpo e rendono libero il gas fosfuro d'idrogeno. Allorchè la combinazione è perfettamente secca, essa non prova alcuna alterazione per parte del gas ossigeno, dell'aria atmosferica, del gas acido carbonico, del gas acido idroclorico, del gas solfido idrico nè del mercurio. Ma essa è decomposta dal gas ammoniaco, che ne scaccia un volume uguale al suo di gas fosfuro d'idrogeno.

Il gas fosfuro d'idrogeno spontaneamente infiammabile si combina ugualmente coll'acido idroiodico e ne assorbe due volte il suo volume. La combinazione rassomiglia alla precedente, senonchè quando la si decompone coll'acqua, è reso libero dal fosforo, e si svolge un gas fosfuro d'idrogeno identico a quello che resta quando il gas spontaneamente infiammabile è decomposto per l'effetto della luce. (Vedi t, I, pag. 259.)

4. *Dell' acido idrofluorico.*

L'*acido idrofluorico* (*fluorido idrico, acido fluorico*) è sempre un prodotto dell'arte. Lo si trae dallo spato fluore, ch'è un minerale contenente il fluoro combinato col calcio. Quantunque Schwankhardt

di Nuremberg, sapesse già nel 1670, che si può incidere sul vetro collo spato fluore e coll'acido solforico, la cagione di tale fenomeno rimase ancor un secolo occulta ai chimici.

Scheele ha fatto vedere, nel 1771, che la proprietà di intaccare il vetro proveniva da un acido particolare che l'acido solforico sviluppava dallo spato fluore. Ma l'acido da lui descritto sotto il nome di acido fluorico non era puro; esso conteneva molto acido silicico. Da ciò nacquero moltissime discussioni sulla sua vera natura, finchè Wenzel dimostrò, nel 1783, che si ottiene acido fluorico esente di silice e fumante, preparandolo in un conveniente apparecchio metallico. Gay-Lussac e Thenard diedero, nel 1810, alcuni precetti più precisi relativamente alla preparazione dell'acido puro, di cui essi descrissero anche le proprietà fino allora pressochè sconosciute.

Per ottenere l'acido idrofluorico concentrato e anidro, si riduce lo spato fluore scelto, puro, e senza silice, in polvere finissima; poi lo si unisce col doppio del suo peso di acido solforico concentrato, in una storta di piombo, il cui collo lungo termina in un piccolo recipiente. L'acido non isvolgesi subito, ma il muscuglio diviene viscoso e semitrasparente; e se tuttavolta si svolge un gas, esso è fluorido silicico, prodotto dalla presenza dell'acido silicico che cagiona sempre e successivamente un gonfiamento nella massa, e lo svolgimento d'un gas che diffonde alcuni fumi. Si circonda il recipiente di neve o di ghiaccio pesto, e si riscalda dolcemente la storta. Bentosto odesi la massa cominciar a bollire e l'acido stilla. Quantunque ne passi sempre un poco attraverso le giunture del recipiente, non bisogna adoperar luto, il quale renderebbe l'acido impuro. Allorchè tutto l'acido è stillato, si toglie il recipiente, e si versa il prodotto in un fiaschetto d'oro o di platino, guernito d'un turacciolo che chiuda esattamente, onde evitare con ogni cura di respirarne i vapori. In mancanza di questi vasi dispendiosi, si può servirsi d'una bottiglia di piombo, purchè non contenga saldatura di stagno, che l'acido discioglierebbe rapidamente.

Se lo spato fluore, è puro ed esente da materie straniere, l'acido

che se ne ottiene è senza colore e limpido come l' acqua. Ma bene spesso lo spato fluore contiene alcuni grani di solfuro di piombo, il quale decompone l' acqua dell' acido solforico, e produce un gas solfido idrico e acido solforoso; l' acido è allora latticinoso e torbido, causa il solfo che tiene in sospensione, ma che non tarda però a precipitarsi.

In quest' operazione, l' acqua, ch' è combinata coll' acido solforico, si decompone; il calcio si unisce all'ossigeno di essa, e produce la calce, che forma coll'acido solforico un solfato calcico, mentre l' idrogeno si unisce al fluoro, e dà origine all' acido idrofluorico.

Quest' acido è volatilissimo, e diffonde nell' aria densi fumi. Il suo punto di ebollizione non oltrepassa + 15 gradi, benchè non si conosca precisamente, per cui non si può conservarlo a questo grado di concentrazione. Non si solidifica ad un freddo di — 20 gradi. Una delle sue proprietà più distinte è intaccare il vetro. Allorchè si mette il vase metallico contenente l' acido concentrato sotto una campana di vetro, la si trova dopo qualche tempo talmente corrosa, ch' essa ha perduto la sua trasparenza. Se si fa cadere una goccia di acido sul vetro, l' acido si riscalda, bolle, si volatilizza sotto forma di denso fumo, e lascia il luogo ove toccò il vetro, corroso e coperto d' una polvere bianca, che è composta degli elementi dell' acido e del vetro. Tutti questi effetti dipendono dalla sua possente affinità per l' acido silicico, col cui radicale produce una combinazione gasosa particolare, che io descriverò in seguito. Questo è il motivo che non permette adoperare vasi di vetro per la preparazione o conservazione dell' acido idrofluorico; imperciocchè sono rapidamente intaccati da esso, e l' acido idrofluorico si carica di una grande quantità di fluorido silicico. La stessa ragione impedì a Scheele di conoscerlo allo stato di purezza, poich' egli si è sempre servito di vasi di vetro per prepararlo.

L' acido idrofluorico si combina coll' acqua in una maniera impetuosa, come fa l'acido solforico. Quando si lascia cader goccia a goccia nell' acqua, ogni goccia produce un sibilo analogo a quello che produrrebbe la immersione di un ferro rovente.

Quest'acido, unito all'acqua, adoprasi utilmente in varie operazioni di chimica, e si conserva più facilmente, di maniera che si preferisce prepararlo sotto questa forma. Si adopera a tale effetto una bottiglia piatta di piombo (tav. IV, fig. 10), nella quale si mesce lo spato fluore coll' acido solforico. Questa bottiglia si chiude con un turacciolo di piombo smerigliato e guernito di un tubo di piombo ricurvo come lo rappresenta la fig. 11. S' introduce questo tubo in una bottiglia di piombo, contenente acqua stillata in maniera ch'esso tocchi soltanto la superficie del liquido. Si mette la stessa bottiglia in acqua fredda o mescolata di ghiaccio. Se il turacciolo non chiude esattamente, si possono spalmar le giunture con acido solforico concentrato, o con caoutchouc fuso, che resiste perfettamente tanto ai vapori acidi che alla temperatura dell'apparecchio. Il miglior mezzo di riscaldar l'apparecchio consiste a servirsi d' una lampana d' olio. Se il tubo s' immergesse al di sotto il livello dell' acqua del recipiente, potrebbe accadere un assorbimento per effetto del raffreddamento accidentale dell'apparecchio ; in tal caso una parte dell' acido stillato e mescolato con l' acqua, verrebbe spirato dal tubo, e mancherebbe l' operazione. Si può anche, invece di bottiglia di piombo, impiegare per recipiente un crogiuolo od una capsula di platino, che si pone in un miscuglio di acqua e di ghiaccio dopo averci versato alquanta acqua. Questo metodo ha il vantaggio di permettere che si può assicurarsi fino a qual punto immerge il tubo nell' acqua. Si fa giungere l'acido nell'acqua finchè questa sia arrivata al grado di concentrazione che si desidera.

È raro procurarsi lo spato fluore tanto scevro di acido silicico, che si possa considerare l' acido ottenuto come perfettamente puro. Per questo si deve sottometterlo ad una operazione che consiste nel versarvi goccia a goccia una soluzione di fluoruro potassico finchè non accada più precipitato gelatinoso. Si può anche aggiugnere il fluoruro potassico acido, sotto forma solida, finchè cessa di disciogliersi e convertirsi, coll' agitazione, in una materia di apparanza gelatinosa, simile alla precedente. Il precipitato è compostò di fluoruro potassico, e di

fluorido silicico (fluoruro silicico e potassico). Quand' è deposto si decanta il liquido e si stilla in un piccolo apparecchio di platino. Il prodotto è acido idrofluorico puro e diluito, che si conserva in bottiglia di platino o di oro. La miglior maniera di otturare queste bottiglie, consiste nel cuoprirne il collo, con un piccolo coperchio a vite, che appoggia sopra un anello di cuoio imbevuto di cera, collocato intorno allo stesso collo. Quando si tratta di un acido debole, e della cui purezza poco importi, si può adoperare un fiasco di vetro, internamente guernito di uno strato di cera fusa.

L'acido idrofluorico si comporta coi metalli, in generale, alla maniera degli ossiacidi, e svolge alquanto gas idrogeno con quelli che decompongono l'acqua. Allorchè esso è concentrato, la reazione è violentissima. Se, per esempio, si getta il potassio sull' acido concentrato, accade una esplosione con isviluppo di luce. Questo acido anche discioglie diversi corpi combustibili che non vengono intaccati da altri acidi, nè meno dall'acqua regia. Così discioglie, con isviluppo di gas idrogeno, il silicio che non fu arroventato, il zirconio, il tantalo ; e quando si mesce con acido nitrico, discioglie il silicio roventato al fuoco e il titano, svolgendo alquanto gas ossido nitrico. Ma tale miscuglio non esercita azione sopra alcuno dei metalli nobili, come l' oro ed il platino, dei quali l' acqua regia è il dissolvente. Certi corpi ossidati che non vengono disciolti dagli acidi solforico nitrico e idroclorido, lo sono con facilità dall' acido idrofluorico : tali l' acido silicico, l'acido titanico, l' acido tantalico, l' acido molibdico e l' acido tungstico. In generale, l' acido idrofluorico ha la proprietà di combinarsi con altri acidi, particolarmente con quelli più deboli ; in maniera di formare così alcuni acidi che appartengono alla classe degli idroacidi a due radicali, de' quali ho parlato precedentemente, trattando degli idroacidi, e de' quali ho citato p. e. l' acido idrofluosilicico.

Gay-Lussac e Thenard raccomandano guarentirsi dall' azione che l' acido idrofluorico esercita sulla pelle, azione che, anche quando adoprasi quest' acido in piccola quantità, è estremamente vio-

lenta, cagiona dolori insopportabili, e produce ulceri difficili a guarire. Basta toccare la pelle colla punta di un ago immersa in quest' acido, per procurarsi una notte inquieta, e talvolta anche un accesso di febbre. Alcuni giovani chimici che gli aveano assistiti nelle loro sperienze, e che tennero esposti imprudentemente i lor diti per alcuni secondi ai vapori dell' acido, furono attaccati da gravi mali, e non guarirono che dopo varie settimane. L' effetto ordinario dell' acido è cagionare dapprima un violento dolore nella parte toccata; poi le parti circonvicine divengono bianche e dolorose, e formasi al di sopra una bolla con pellicola densa e bianca, che contiene del pus. L' acido si combina talmente con la pelle, che non si può nè men togliernelo col mezzo della potassa, quantunque il lavacro con quest' alcali lenisca il male: il dolor minuisce pure allorchè si apre la bolla al più presto possibile. Quando l' acido è diluito o contiene silicio, la presenza dell' acqua o del silicio si oppone a questo effetto.

Quantunque non possiamo isolare il fluoro, perveniamo tuttavia a determinare con molta certezza la proporzione in cui esso può combinarsi con altri corpi. L' acido idrofluorico, in cento parti, ne contiene, 94,93 di fluoro, e 5,07 d' idrogeno. Si può presumere che questi pesi corrispondano ad eguali volumi.

L' acido idrofluorico serve alle arti, e adoprasi per incidere sul vetro. Copresi il vetro d' una cera o d' una vernice propria a quest' operazione, e si disegna su tale vernice in maniera di penetrare fino al vetro; si espone poi il vetro all' azione dell'acido acquoso gasoso. Nel primo caso si forma un rilievo di cera intorno al vetro, sul quale si versa l' acido idrofluorico allungato di acqua; nell' altro si mesce insieme lo spato fluore in polvere e l' acido solforico in un crogiuolo di platino, o in un vase di piombo, che cuopresi indi col vetro che vuolsi incidere; poscia riscaldasi il vase dolcemente acciocchè la cera non possa fonderzi. Se adoprasi l' acido liquido e diluito, il disegno risulta liscio, e quando adoprasi l' acido concen-

trato o gasoso, esso è appannato e più apparente. Questa differenza dipende da ciò, che si fissa, nei tratti incisi, il fluoruro silicico e potassico, prodotti dall' azione dell' acido sugli elementi del vetro, e quando si opera con acido liquido, il fluoruro silicico e potassico viene tolto dall' acqua dell' acido, nè può fissarsi. Si profitta di tale proprietà dell' acido idrofluorico per iscoprire la presenza del fluoro nei corpi che voglionsi analizzare. Si determina la reazione riscaldando un pezzo di vetro quanto basta, acciocchè, strofinato colla cera, si copra d' uno strato leggero di questa sostanza: dopo il raffreddamento della cera, vi si disegna colla punta d' una spilla di ottone, o meglio colla punta d' una spilla di piombo o di stagno. La sostanza che vuolsi esaminare si riduce in polvere fina, e si mesce coll' acido solforico, in un crogiuolo di platino, che si cuopre col vetro tracciato, e si riscalda, procurando che la cera non si fonda. Dopo mezz' ora si ritrae il vetro, si riscalda dolcemente per fondere la cera che si asciuga con un lino. Se il corpo sperimentato contiene fluoro, il disegno si scorge sul vetro: se la quantità di fluoro è poco considerabile, la incisione non comparisce immediatamente, ma diviene visibile soltanto facendo passare il fiato sul vetro (1). Per altro, se si fosse disegnato sulla cera con un corpo duro come una punta di acciaio, il disegno avrebbe potuto divenire apparente col fiato, senza che vi fosse stata l' azione dell' acido idrofluorico. Sovente anche non v' ha reazione, benchè la sostanza che si esamina contenga acido silicico; la si pone allora in un tubo di vetro lungo otto o dieci pollici, e aperto alle due estremità, vicino ad una delle aperture,

(1) Questo fenomeno dipende da ciò che la superficie del vetro condensa ineguali quantità di acqua, nei siti ov' esso è polito e in quelli ove esso è scabro, probabilmente a cagione dell' ineguale quantità di calorico raggiante, per cui le parti appannate si riscaldano meno presto delle altre. Basta, per esempio, scrivere sopra una lastra di vetro colla agalmatolite, minerale molle, e bene asciugare il vetro: la scrittura che non è visibile, lo diviene soffiandovi sopra.

oppure sopra un piccola lama di platino introdotta nel tubo; s' inchina questa estremità del tubo, e si riscalda la materia alla fiamma del cannello finchè sia rovente, dando alla fiamma una tale direzione, che i prodotti della calcinazione si spingano entro il tubo. Il calore scaccia il fluorido silicico, che si condensa nel tubo, coll' acqua formata dalla fiamma, e depone l'acido silicico; il quale, allorchè l' acqua si evapora pel riscaldamento del tubo, rimane sotto la forma di macchie bianche della grandezza di goccie.

Fluorido borico (*acido fluoborico*). Si distingue sotto questo nome una combinazione di fluoro o di boro, che possede le proprietà degli acidi, ad un grado distintissimo, e la cui scoperta fu fatta, nel 1810, da Gay-Lussac e Thenard. Questi due chimici l' ottennero riscaldando un miscuglio di due parti di spato fluore in polvere e una parte di acido borico vetrificato, in una canna da fucile, chiusa ad una delle sue estremità. L' acido borico non agisce sullo spato che al calore rosso bianco; formasi un borato calcico, e si svolge un gas, il fluorido borico, che si raccoglie sul mercurio. In quest' operazione, il calcio dello spato fluore si ossida a spese d' una parte dell' acido borico, il cui ossigeno lo converte in calce; la quale si combina con un' altra porzione di acido borico, e produce un borato calcico; mentre il boro ripristinato si combina col fluoro reso libero, e dà origine al gas che si svolge.

Dietro le ricerche di Giovanni Davy, questa combinazione può essere ottenuta, tanto dal miscuglio precedente, che da una altro miscuglio composto di una parte di spato fluore, e una di borace (borato sodico) anidro, irrorando in vasi di vetro, il primo con 8, il secondo con 12 parti di acido solforico concentrato, e riscaldando il tutto dolcemente. L' esperienza insegnommi che a questa maniera si ottiene un gas contenente molto fluorido silicico, che proviene dall' acido silicico dello spato fluore e dal vetro della storta.

Il gas fluorido borico è scolorito e trasparente; ma allorchè lo si

svolge nell' aria produce un fumo estremamente denso. Il suo peso specifico è 2,3709, secondo G. Davy, e 2,3124, secondo Dumas. Esso arrossa la carta di tornasole, non intacca il vetro, riduce in carbone e distrugge le materie organiche ad un grado quasi più forte dell' acido solforico Non è decomposto nè dal calore rovente, nè dalla scintilla elettrica. I metalli ordinarii non lo decompongono nè meno al calor rosso bianco. I radicali degli alcali e delle terre alcaline, al contrario, lo decompongono ad un' alta temperatura. Il potassio introdottovi non tarda a cuoprirsi d' una crosta bianca: quando riscaldasi, acquista dapprima una tinta più carica, poi divien nero, e quando la crosta nera si rompe, esso prende fuoco bruciando con fiamma rossa: parte del boro è resa libera, e si forma un fluoboruro potassico.

L' acqua assorbe il gas fluorido borico colla maggiore avidità e riscaldandosi. Secondo G. Davy, essa ne prende fino 700 volte il suo volume; il che aumenta considerabilmente il proprio, e porta il suo peso specifico ad 1,77. L' acido saturato fuma all' aria: esso è estremamente caustico e corrosivo. Quando si fa riscaldare, si svolge un quinto del gas, poi distilla senz' altro cangiamento. Esso ha bisogno di un' alta temperatura per entrare in ebollizione, e allora somiglia all' acido solforico concentrato, riguardo alle sue qualità esterne.

L'acido solforico concentrato assorbe 50 volte il suo volume di gas fluorido borico che lo rende viscido e poco scorrevole. Allor. chè si aggiunge acqua al liquore vi si forma uu precipitato bianco, ch'è acido borico.

Indicando la preparazione dell' acido liquido, Thenard prescrive di far passare il gas, col mezzo di un tubo di vetro ricurvo, nel mercurio, sopra il quale si versa l' acqna che si vuol saturare. L'oggetto di questa precauzione è impedire all' acqua di entrare a contatto immediato col gas nel tubo, il che potrebbe essere seguito da un assorbimento molto rapido, cosicchè lo sviluppo del gas non

bastasse a supplirvi, e il liquido ascenderebbe nell' apparecchio che fornisce il gas. Peraltro, il metodo più facile per ottenere l' acido liquido consiste senza dubbio a combinare direttamente l' acido idrofluorico, liquido e diluito, con acido borico, poi evaporare il miscuglio finchè l' acido sia concentrato a segno di distillare senz' alterazione. S' ignora quant' acqua contiene in questo stato.

Il fluorido borico è composto di 83,76 parti di fluoro, e 16,24 di boro. Dietro le sperienze di Dumas, sembra dover esso contenere, sotto forma gasosa, una volta e mezza il suo volume di fluoro, supposto egualmente allo stato di gas.

Acido idrofluoborico (*Fluorido idroborico*). Se si riceve il gas fluorido borico nell' acqua, finchè questa divenga acidissima, senza esserne però saturata, all' incirca, si osserva che comincia a deporsi una polvere bianca; e allor si raffredda il liquore, vi si forma una quantità considerabile di cristalli di acido borico. Questo fenomeno dipende da ciò che quando il gas fluorido borico incontra un corpo ossidato, esso ha una tendenza ad abbandonare una parte del suo boro, il quale si acidifica a spese dell' ossigeno di questo corpo ossidato, il cui radicale si combina col fluoro, in sostituzione del boro; da ciò risulta una combinazione di fluoro con due corpi combustibili. Allorchè il corpo ossidato è messo a contatto col gas fluorido borico e l'acqua, una parte del boro si converte in acido borico a spese dell' acqua stessa, e quest' acido cristallizza, mentre l' idrogeno dell' acqua si combina col fluoro, producendo in tal guisa l' acido idrofluorico, il quale resta in combinazione colla porzione non decomposta di fluorido borico. Ne risulta un acido fortissimo, le cui proprietà acide dipendono, a dir propriamente, dall' acido idrofluorico, ed al quale possiamo apporre il nome d' *idrofluoborico*. In tali decomposizioni, si separa precisamente un quarto del boro che contiene il gas fluorido borico, qualunque esser possa il corpo ossidato a spese del quale si effettui la decomposizione. Allorchè l' acido idrofluoborico entra a contatto con una

base salificabile, anche con una delle più deboli, l'idrogeno si ossida a spese di questa base, il cui radicale si combina col fluoro. Così, per esempio, quando l'acido incontra la potassa (ossido potassico), il suo idrogeno si combina coll'ossigeno di quest'alcali, e il suo fluoro col potassio, da cui risulta una combinazione di fluorido borico, e di floruro potassico simile ad un sale doppio, nel quale, se l'acido idrofluorico fosse un ossiacido, il fluato di acido borico ed il fluato potassico sarebbero insieme combinati a tal modo che l'acido borico farebbe ufficio di base. Per quanto poco si debba attendersi d'incontrare questa proprietà in un acido, essa è tanto manifesta nell'acido borico, e la sua tendenza a produrre questa classe di sali doppi, i quali contengono il fluorido borico combinato col fluoruro d'un metallo elettropositivo, è sì grande, che l'acido borico, mescolato con un fluoruro metallico, separa una parte del metallo allo stato di ossido. Così, per esempio, il cloruro potassico diviene, per un'aggiunta di acido borico, più fortemente alcalino che non era prima, e il fluoruro ammonico che ha una debole reazione acida, diffonde l'odore dell'ammoniaca e reagisce alla maniera degli alcali, quando vi si aggiunge l'acido borico; imperciocchè in tal caso il boro si sostituisce ad una parte, del potassio o dell'ammonio.

L'acido idrofluoborico è decomposto dall'acido borico, allorchè si evaporano insieme questi due acidi, perciocchè il primo, giunto ad un certo grado di concentrazione, lascia scappare il suo idrogeno, s'impadronisce del boro, e convertesi in fluorido borico liquido, od in ciò che chiamasi acido fluoborico. Peraltro, la più parte delle combinazioni del fluorido borico coi fluoruri metallici sono decomposte dalle ossibasi che vi si aggiungono in eccesso; ne risulta il miscuglio d'un borato con un fluoruro.

Fluorido silicico (*acido fluorico siliciato*). L'esperienze di Scheele aveano già dimostrato che l'acido fluorico può combinarsi coll'acido silicico, e formare un gas, riguardo al quale Scheele e Bergmann

pensarono da principio ch' esso producesse la silice, messo a contatto coll' acqua, allorchè finalmente l' origine della silice venne svelata dalla preparazione dell'acido idrofluorico in vasi di metallo. Priestley fu il primo che fece vedere che l'acido fluorico siliciato costituisce un gas particolare; ma la differenza precisa che esiste fra esso e l'acido idrofluorico non è stata conosciuta che dall' epoca del lavoro di Gay-Lussac e Thenard su quest' ultimo acido.

Si prepara il gas fluorido silicico nel modo seguente: si uniscono bene insieme, parti uguali di spato fluore ridotto in polvere fina, di vetro pesto o di sabbia quarzosa, e dopo avere introdotto il miscuglio in un apparecchio convenientemente disposto per raccogliere gas, vi si versano sopra sei parti di acido solforico concentrato, mescendo esattamente ogni cosa. Lo sviluppo del gas comincia immantinente, e la massa si gonfia, pel quale motivo il vase dev' essere spazioso. Allorchè la sabbia od il vetro è troppo diviso, il gas si svolgè continuamente con un tale gonfiamento della massa, che questa può venire scacciata nel tubo e otturarlo. Dopo qualche tempo bisogna attivare l'operazione con un dolce calore. Il gas si riceve sul mercurio. L'apparecchio dev'essere allestito in maniera che tutte le giunture sieno perfettamente otturate; poichè se il gas comincia a passare per un'apertura qualunque, vi si depone la silice sulla quale è poi difficilissimo di attaccare un luto. La campana di vetro in cui ricevesi il gas, deve essere stata asciugata internamente ad un forte calore; imperciocchè se contiene la menoma umidità, anche impercettibile, essa diviene opaca, il quale effetto dipende da una deposizione di acido silicico, che il lavacro non può più togliere.

Il gas che si ottiene è senza colore; esso ha un odore particolare, soffocante, acido, e fuma all' aria, ma molto meno che il gas fluorido borico. Il suo peso specifico è 3,574, dietro Davy, e 3,600, secondo Dumas. Una temperatura elevata non gli fa soffrire alcun cangiamento, e non si è per anche potuto liquefarlo colla condensazione. Il potassio riscaldato in esso s' infiamma ad una certa temperatura e

brucia. Il prodotto della combustione è una massa avente la tinta bruna del cioccolato, e ch'è composta, se il potassio era in eccesso, di fluoruro potassico e di silicio contenente potassio; oppure, se era il gas in eccesso, di fluoruro silicio e potassico. e di silicio contenente potassio. Quando si fa passar questo gas, al calor rosso bianco, sopra il ferro metallico, si forma alla superficie del metallo uno strato estremamente sottile di fluoruro ferroso e di silicio; dopo ciò il gas passa senza provare alterazione. Il gas fluorido silicico non iscaccia, alla temperatura ordinaria dell' atmosfera, l'acido carbonico dai carbonati alcalini secchi, e non viene assorbito nè da questi sali, nè dai borati, per quanto lungo tempo si lasci a contatto con essi; ma alcuni fluoruri metallici, il potassico, per esempio, e gli idrati della più parte dei corpi ossidati lo assorbono alla temperatura ordinaria dell' atmosfera. L'acqua lo assorbe e lo decompone, come dirò in altro luogo. L'alcoole anidro lo assorbe ugualmente, e ne condensa più della metà del suo peso; ne può assorbir molto senza che il gas si decomponga, vale a dire senza che l' acido silicico si deponga; ma allorquando la dissoluzione comincia a divenir concentrata, essa rappigliasi in gelatina, e acquista l'odore dell'etere. Il gas viene anche assorbito in piccola quantità, e senza soggiacere a decomposizione, dall'olio di petrolio.

Il gas fluorido silicico condensa il doppio del suo volume di gas ammoniaco, e forma un sale volatile, che verrà descritto fra i sali ammoniacali. Questo gas viene decomposto dai metalli ossidati; si depone acido silicico, e si formano fluoruri metallici. In certe circostanze si producono dei fluoruri doppii di silicio e del metallo impiegato.

Il gas fluorido silicico è composto di 71, 68 parti di fluoro e 29,32 di silicio. Dietro i calcoli di Du mas, esso dovrebbe contenere il doppio del suo volume di fluoro.

Acido idrofluosilicico (*fluorido idrosilicico*). Quando il gas fluorido silicico viene assorbito dall' acqua, esso prova una decomposizione perfettamente analoga a quella che prova il gas fluorido borico,

ma molto più sensibile, conciossiacchè l' acido silicico è poco solubile nell' acqua, mentre l'acido borico lo è abbastanza. L' acido silicico deponesi sotto forma di gelatina, e l'acqua diviene acida. In tale sperienza, l' acqua si decompone, il silicio s' impadronisce del di lei ossigeno, e produce l'acido silicico, mentre l'idrogeno si combina col fluoro, e produce acido idrofluorico, il quale unendosi al fluorido silicico produce un acido, che è fortissimo allo stato di concentrazione.

Per ottenere questa combinazione si fa passare il gas fluorido silicico nell'acqua ; ma non bisogna che il tubo che lo conduce immerga in questo liquido, perchè allora sarebbe infallibilmente otturato in pochi momenti dall'acido silicico che si depone. Si evita questo inconveniente, sia ravvicinando l'orificio del tubo alla superficie dell'acqua che deve ricevere il gas mentre si tiene tal liquido in un movimento continuo, sia versando alcune linee di mercurio al fondo del vase destinato a contener l'acqua, immergendo l' orificio del tubo di vetro in questo mercurio, e versando in seguito l'acqua sopra il metallo. In simil maniera , il gas è obbligato di attraversare il mercurio per arrivare nell' acqua, che lo decompone; e il mercurio vietando al tubo di essere a contatto con l' acqua, il suo orificio non si ostruisce. Accade sovente, nel corso della operazione, che il gas forma, in mezzo l'acqua, alcuni tubi di acido silicico, attraverso i quali finisce giungendo alla superficie del liquido senza decomporsi, se non si spezzano di tempo in tempo. Il liquido finisce con trasformarsi in una gelatina densa. Per separare l'acido liquido dall'acido silicico che si è deposto, si getta il tutto sopra un feltro di tela forte e ben monda: scolato il liquido si spreme la tela, ma il residuo non lavasi, perciocchè nello stato ove allor si ritrova, l'acido silicico è talmente solubile nell'acqua che se si avesse ricorso al lavacro il liquore acido feltrato conterrebbe l' acido silicico in eccesso non combinato al fluoro , ma semplicemente disciolto nell' acqua.

Allorchè l' acqua è perfettamente saturata di gas fluorido silicico, essa ne prese circa una volta e mezzo il suo peso, e rassomiglia

glia ad una massa gelatinosa, semitrasparente, che fuma all' aria. Le proporzioni sono tali nella soluzione saturata, che l' acqua contiene due volte altrettanto idrogeno che ne abbisognerebbe a produrre l'acido idrofluorico con tutto il fluoro esistente, ossia tre volte altrettanto ossigeno che sarebbe necessario per convertire il silicio in acido silicico. Se si lascia il liquido saturato, e contenente un miscuglio di acido silicico, tranquillo, in un luogo mediocremente caldo, si evapora poco a poco completamente, e l' acido silicico si combina di nuovo, all' istante della evaporazione, coll' acido idrofluorico, il cui idrogeno così riproduce dell' acqua. Riscaldato in un apparecchio distillatorio, questo corpo acido esige molto più calore che l'acqua per volatilizzarsi. L' acido silicico reso libero nella formazione dell' acido idrofluosilicico, arriva al terzo di quello ch' è contenuto nel fluorido silicico, di maniera che l' acido idrofluorico si è combinato con una quantità di fluorido silicico contenente due volte altrettanto fluoro.

L' acido idrofluosilicico liquido ha un sapore acido manifesto che nulla offre di osservabile. Sotto questo rapporto, esso rassomiglia all' acido solforico, all' acido idroclorico ed a varii altri. Il suo carattere più eminente è produrre coi sali neutri che hanno per base la potassa, la soda e la litinia, precipitati di apparenza talmente gelatinosa che da principio non si scorgono affatto nel liquore, e fornire, coi sali baritici, un precipitato bianco e cristallino, che si manifesta dopo alcuni istanti. Quasi tutte le basi salificabili decompongono quest' acido, allorchè si adoprano in eccesso; esse separano l' acido silicico, e producono alcuni fluoruri metallici. Allorchè al contrario non se ne versa che la quantità necessaria per saturare l' acido idrofluorico, si ottengono con tutte le basi alcune combinazioni analoghe ai sali doppj, risultanti da un fluoruro metallico combinato con una quantità di fluorido silicico, contenente due volte altrettanto fluoro che il fluoruro metallico. La più parte di questi sali sono solubili nell' acqua, e cristallizzano. Essi

hanno l' analogia più manifesta con quelli prodotti dall' acido idrofluoborico. L' acido idrofluosilicico diluito può essere concentrato fino ad un certo grado coll' evaporazione; ma passato questo punto si svolge del gas fluorido silicico, e l' acido idroflnorico predomina di più in più nel liquore. Non si può ottenere quest' acido senz' acqua, vale a dire non si conosce alcuna combinazione di acido idrofluorico anidro col fluorido silicico; e, ad un alto grado di concentrazione, i due corpi si separano. Questa circostanza spiega il fenomeno paradossale, che l' acido idrofluosilicico diluito, quantunque non intacchi menomamente il vetro, non può tuttavia venire evaporato in un vase di vetro senza che questo ne sia profondamente corroso; poichè dopo essersi il flnorido silicico involato sotto forma di gas, resta l' acido idroflnorico che agisce sul vetro. Per questo, quando vuolsi sapere se un liquido acido tiene acido idrofluosilicico in dissoluzione, basta farne evaporare una goccia sul vetro, e lavare indi quel sito con l' acqua la quale lascia una macchia indelebile. Lo stesso accade allorchè un liquido contiene un fluosiliciuro metallico, e che avanti di farlo evaporare si mesce coll' acido solforico, od anche coll' acido nitrico o idroclorico. Questa proprietà dell' acido idrofluosilicico di abbandonare il fluorido silicico, quando l' acqua manca, è anche cagione che quando si distilla un flnoruro doppio di silicio e d' un metallo qualunque coll' acido solforico, si ottiene dapprima il fluorido silicico sotto forma gasosa, poscia l' acido idrofluorico liquido. La miglior maniera di avere quest' acido della maggior possibile concentrazione, consiste adunque a discogliere il cristallo di rocca in polvere (acido silicico cristallizzato) nell' acido idrofluorico un poco diluito, e allorquando non si discioglie più nulla, decantare il liquor chiaro. Se il liquore non è sufficientemente diluito di acqua, una certa quantità di fluorido silicico si svolge sotto forma gasosa.

Alcuni chimici pensano che l' acido silicico che si separa quando il fluorido silicico è assorbito dall' acqua, contenga il fluoro com-

binato con esso: non è così; poichè tutto l' acido idrofluorico può esserne estratto col mezzo dell' acqua, benchè lentamente; di guisa che non vi è ritenuto che in una maniera puramente meccanica, e perchè lo stato gelatinoso dell' acido silicico impedisce all' acqua del lavacro di separare rapidamente tutto l' acido idrofluosilicico che l'acido silicico inviluppa.

Fluorido silicico e *acido borico.* Allorchè si aggiunge l' acido borico all' acido idroflnosilicico, si separa dell' acido silicico: ma nemmeno un eccesso di acido borico fa precipitare totalmente l' acido silicico. Se si introduce l' acido borico cristallizzato nel gas fluorido silicico, questo gas viene assorbito lentamente. L' acido boricò vetrificato e polverizzato non lo assorbe punto. Cento parti di acido borico cristallizzato ne prendono cento ventinove di gas fluorido silicico, proporzione tale, che quando il silicio viene a convertirsi in ossiacido e il fluoro in idroacido, ciascuno di essi ha bisogno di decomporre precisamente la quantità di acqua che trovasi nella combinazione (acqua di cristallizzazione dell' acido borico), e l' acido silicico che ne risulta contiene altrettanto ossigeno che l' acido borico. La combinazione saturata è una polvere bianca, su cui versata dell' acqua, essa la respinge. Tuttavia, dopo qualche tempo, essa è intaccata dall' acqua che si riscalda un poco, e lascia indisciolti, sotto forma gelatinosa, i tre quarti dell' acido silicico che la combinazione conteneva; quello che si discioglie nell' acqua è una combinazione di fluorido borico e di fluorido silicico, in tale proporzione, che il primo contiene tre volte più fluoro che non ve n' ha nell' ultimo, combinazione che si formerebbe se si aggiungesse l' acido silicico all' acido idrofluoborico, e l' idrogeno cedesse il suo posto al silicio. Se si mette una base salificabile in questa dissoluzione, si precipita l' acido silicico, e il radicale della base si sostituisce al silicio.

Acido idrofluorico con altri acidi. L' acido idrofluorico ha molta tendenza a combinarsi con altri acidi più deboli di esso, ed io

avrò occasione in seguito di descrivere una moltitudine di combinazioni considerabili ch' esso forma cogli acidi metallici. Questi si trovano allora decomposti in fluoridi corrispondenti, che si combinano coi fluoruri neutri, e producono un gran numero di sali doppi. A questo riguardo, il fluoro è posto sul limite fra i corpi alogeni e basigeni, imperciocchè le sue combinazioni coi corpi elettronegativi sono evidentemente acide, e quelle coi corpi elettropositivi, quantunque non sieno tanto distintamente basiche, possedono tuttavia, quelle almeno coi metalli alcalini, un grado meno perfetto di neutralità, simile, per esempio, a quello dei fosfati a base alcalina. Esistono combinazioni di fluoruro di solfo, di fluoruro di fosforo e di fluoruro di arsenico coi fluoruri potassico, sodico ed altri; ma i caratteri d' un corpo alogeno si esprimono anche in queste combinazioni in maniera manifesta, poichè, più questi corpi uniti al fluoro sono elettronegativi, più anche è debole la loro combinazione con esso, e meno tendenza hanno i fluoridi a combinarsi coi fluoruri, il che è l'opposto dei corpi anfigeni.

5. *Del solfido idrico.*

Si ottiene il *solfido idrico* (*acido idrosolforico*, *gas idrogeno solforato*), disciogliendo in un acido acquoso un solfuro metallico suscettibile di decomporre l' acqua. Il metallo si ossida a spese dell' acqua, e nel tempo stesso viene disciolto dell' acido, mentre il solfo e l' idrogeno allo stato nascente si combinano insieme. Il solfido idrico è gasoso alla temperatura ordinaria dell' atmosfera, e il più delle volte si può svolgerlo senza bisogno di ricorrere al calore.

Se vuolsi operare uno sviluppo di gas rapidissimo, si prende il solfuro di ferro (solfuro ferroso) porfidato (1), ed un acido po-

(1) E necessario che questo solfuro di ferro non contenga ferro nè solfo in grande eccesso. Nel primo caso, il gas ottenuto si trova mescolato con gas idroge-

co concentrato, per esempio l' acido solforico, diluito in quattro volte altrettanta acqua. Ma se non si abbisogna che d' uno sviluppo lento di gas, che è il caso più ordinario, adoprasi un acido moltissimo allungato, e un solfuro di ferro grossamente polverizzato. Si possono anche impiegare i solfuri di potassio o di calcio secchi; ma la violenza con cui questi due corpi vengono decomposti dagli acidi li rende poco proprii a quest' uso. Si prescrive ugualmente disciogliere il solfuro d' antimonio (solfuro antimonico) nell' acido concentrato; ma tale metodo è più dispendioso, e il gas che produce contiene sempre una certa quantità di acido idroclorico evaporatosi. In qualunque maniera siasi sviluppato il gas, bisogna, prima di raccoglierlo, farlo passare attraverso l' acqua in un fiasco separato, affine di spogliarlo delle porzioni del liquido impiegato per la sua preparazione, che avrebbero potuto essere meccanicamente trascinate con esso.

Allorchè vuolsi averlo allo stato gasoso, conviene raccorlo sopra una soluzione saturata di sal marino, a preferenza di qualunque altro liquido; imperciocchè l' acqua pura lo assorbe in quantità considerabile, e il mercurio lo decompone poco a poco. Si riconosce che è puro, quando la potassa caustica lo assorba senza lasciare residuo, ed esso non intorbidi l' acqua di calce. Le materie straniere che vi si possono trovar mescolate sono, il gas idrogeno, quando il ferro non è saturato di solfo, e il gas acido carbonico, quando si adoperarono solfuri di potassio, di sodio o di calcio.

Il solfido idrico appartiene alla classe dei gas coercibili. Se si rinchiude il solfuro di ferro con un poco di acido idroclorico in un tubo di vetro ricurvato e saldato alle due estremità in maniera che

no, e nell' altro, il solfuro di ferro non viene decomposto. La combinazione che si ottiene immergendo il ferro, assai riscaldato, in un crogiuolo contenente il solfo, è quella che meglio conviene a questa operazione.

i due corpi non possano entrare a contatto che dopo essersi saldata l' estremità aperta, il solfido idrico che si forma diviene liquido; si può separarlo dalla dissoluzione di ferro colla distillazione, immergendo l' estremità vuota del tubo in un miscuglio di neve e di sal marino. Questo liquido, dietro la descrizione che ne offre Faraday, è senza colore, chiaro e talmente mobile che a paragone di esso l' etere sembra poco scorrevole. Rifrange la luce con più forza dell' acqua od almeno dell' acido solforoso. Il suo peso specifico è circa 0,9; e ad una temperatura di 10 gradi è necessaria una pressione equivalente a 17 atmosfere per mantenerlo liquido; se il tubo si spezza convertesi immantinente in gas.

Il solfido idrico ha un odore particolare, forte ed estremamente disaggradevole, che somiglia a quello delle uova fracide. Basta spargerne un solo pollice cubico nell' atmosfera di una gran camera, perchè la sua esistenza si faccia immediatamente sentire in maniera disaggradevole su tutti i punti, e l' odore di questo corpo è una delle sue proprietà più caratteristiche. Se si dirige sulla lingua la corrente ch' esce dal tubo pel quale si svolge, cagiona una sensazione acida astringente e nel tempo stesso di amarezza disaggradevole, che ricorda il suo odore. Esso è scolorito. Il suo peso specifico è 1,1912, dietro le sperienze di Thenard e Gay-Lussac. Ugualmente che il gas acido solforoso, esso è un poco più pesante che non dovrebbe essere, dietro il calcolo della capacità di saturazione del solfo. Si può infiammarlo nell' aria; esso brucia con fiamma azzurra, e grande sviluppo di gas acido solforoso. Mescolato col gas ossigeno o coll' aria atmosferica, può accendersi colla scintilla elettrica, ed allora produce una violenta esplosione. Abbisogna una volta e mezzo il suo volume di gas ossigeno per bruciare completamente, e produce un eguale volume di gas acido solforoso con un poco d' acqua. Se si adopera meno ossigeno, una parte del solfo rimane incombusta. Un miscuglio di gas ossigeno e di gas solfido idrico, tutti due secchi

non si decompone alla temperatura ordinaria; ma se lo si mette a contatto coll' acqua non tarda a separarsi da esso il solfo. Questo fenomeno senza dubbio dipende da ciò che il solfido idrico assorbito dall' acqua, e liquido in conseguenza, si decompone più facilmente di quello che allo stato di gas. Quando si mesce il cloro, il bromo o l'jodo allo stato gasoso, col gas solfido idrico, si depone solfo, e si produce acido idroclorico, idrobromico o idroiodico, tutti e tre sotto forma gasosa. Se si mette un eccesso di questi tre corpi, essi combinansi parimente col solfo. Il gas acido solforoso e il gas solfido idrico non agiscono l' uno sull' altro allo stato secco, od almeno non esercitano che una debole azione; ma allorchè s' incontrano coll' esistenza dell' acqua, si condensano reciprocamente. Secondo Thenard, una parte di gas acido solforoso ne condensa due di gas solfido idrico, e forma un miscuglio di solfo e di acqua. Dietro Thomson, un volume di gas acido solforoso condensa un volume e mezzo di gas solfido idrico, e ne risulta un magma giallo avente un leggero sapor acido con con un disaggradevole gusto mordace, il quale riscaldato si fonde dapprima, poi si decompone. Thompson considera questo magma non come un semplice miscuglio di solfo e di acqua: così opina dietro il lui sapore acido, la sua poca solubilità, che dice esser minore di quella del solfo, e dietro la circostanza che, quando lo si tratta coll' acqua, coll' alcoole, questi liquidi prendono un' apparenza latticinosa. Egli lo riguarda come un acido particolare, che non può peraltro combinarsi colle basi salificabili senza decomporsi, e che, colla potassa, non produce che fegato di solfo (solfuro di potassio con solfato potassico). Questa sostanza ha dunque bisogno di essere esaminata di nuovo. Il gas solfido idrico viene difficilmente assorbito dall' acido solforico concentrato; questo s' intorbida pel solfo che si separa in sospensione, e prende l' odore dell' acido solforoso. Se si versa un poco di acido nitrico fumante in un fiasco ripieno di gas solfido idrico, il gas è decomposto immantinente; il fiasco si riempie di

vapori di acido nitroso, e si depone una grande quantità di solfo sulla parete interna: se si ottura il fiasco col dito, subito dopo che si versò l'acido, il gas prende fuoco, e il dito n'è rispinto da leggiera esplosione. Quest'esplosione nasce perchè, chiudendo il fiasco, il gas non può più dilatarsi e allora il calore diviene sì forte da infiammarlo. L'esperienza si fa senza pericolo ne' fiaschi di sei ad otto pollici cubici di capacità. Se si uniscono volumi uguali di gas solfido idrico e di gas ossido nitrico, i due gas si decompongono scambievolmente e lentamente; si depone un solfuro od un solfoidrato ammonico, e rimane gas ossido nitroso.

Allorchè si fa passare il gas solfido idrico, scevro da miscuglio di qualunque altro gas, attraverso un tubo rovente, se ne decompone una piccola quantità; il gas idrogeno si rende libero, e il solfo si depone nelle parti meno calde del tubo. Lo stesso cangiamento accade per effetto della scintilla elettrica, ma con maggiore difficoltà. Lo stagno ed il piombo (e probabilmente anche la più parte degli altri metalli), riscaldati nel gas solfido idrico finchè entrano in fusione, si combinano col solfo, lasciano il gas idrogeno puro, in volume uguale a quello del gas solfido idrico. Se si fa riscaldare uno dei radicali metallici degli alcali, per esempio il potassio, nel solfido idrico, esso s'infiamma e brucia; ma la quantità dell'idrogeno allora rimasto non è che la metà del volume che occupava il gas impiegato. Ciò nasce perchè il solfuro di potassio che formasi a spese d'una metà di gas, si combina coll'altra metà senza farlo soggiacere ad alterazione, e produce un sale particolare, il solfoidrato potassico. Se si fa passare il gas solfido idrico sopra un ossido metallico, formasi un solfuro metallico ed acqua; ciò avviene-ne colla maggior parte degli ossidi alla temperatura ordinaria dell'atmosfera con riscaldamento della massa, ma non si effettua nondimeno, con alcuni di essi, se non al calore rovente. Allorchè, per esempio, si fa passare il gas solfido idrico sulla calce caustica rovente, cioè a dire scevra di acqua e di acido carbonico, si ottiene

dell' acqua, che distilla, e resta un solfuro calcico. Quasi tutti i sali metallici, tanto, allo stato secco che a quello di dissoluzione, vengono decomposti da questo gas. I sali dei metalli capaci di decompor l' acqua, come il ferro, lo zinco, il manganese, sono pochissimo alterati da esso, e basta una piccola quantità di acido libero per impedire totalmente la sua azione. Altri sali, al contrario, vengono completamente convertiti in solfuri metallici. Questi solfuri essendo generalmente coloriti, si concepisce perciò come abbia il solfido idrico la proprietà di colorire ordinariamente in bruno od in nero diversi sali matallici secchi, tra i quali quelli di piombo e di argento sono tanto sensibili alla di lui azione, che sono i mezzi più proprii al pari del suo fetido odore per farlo riconoscere. Se, per esempio, si traccino caratteri sulla carta con una dissoluzione di acetato piombico, e la si pone sotto la coperta di un libro, e si ponga sotto l' altra coperta un un pezzo di carta imbevuto d' un liquore ch' esali il gas solfido idrico (per esempio una soluzione di fegato di solfo), e poi si chiuda il libro, trovasi che dopo alcune ore la scrittura ch' era invisibile divenne bruna o nera e leggibile. Questo gas ha pure la proprietà di appannare alcuni metalli, come l' argento, il rame, l' ottone; in guisa che quando adoprasi in chimiche preparazioni, bisogna allontanare tutti gli utensili in cui entrano questi metalli, come candelabri, bottoni, ec., altrimenti combinandosi essi alla superficie col solfo si deturpano. L' aria d' un appartamento può essere caricata di tanto gas solfido idrico, ch' essa abbia un odore estremamente disaggradevole, senza essere perciò nociva a quelli che la respirano. Ma se il gas è in maggior quantità, esso cagiona nella trachea e nei polmoni una infiammazione difficile a guarirsi; e quando lo si respira in proporzione ancor maggiore produce istantaneamente la morte. Thenard riferisce che alcuni uccelli periscono nell' aria che non ne contiene più di $\frac{1}{150}$ del suo volume, e che un cane perde la vita allorchè ne contiene un ottavo per cento.

Il gas solfido idrico è assorbito lentamente dall' acqua. Dietro le

sperienze di Saussure, l'acqua a + 18 gradi ne assorbe due volte e mezzo il suo volume; dietro quelle di Thenard e Gay-Lussac, ne assorbe tre volumi a + 11 gradi. L'acqua saturata di gas è senza colore. Essa diffonde il di lui odore medesimo, e arrossa la carta di tornasole. Dopo alcune ore diviene latticinosa e torbida, perchè l'ossigeno dell'aria, che trovasi nell'acqua, decompone una certa quantità di solfido idrico e precipita solfo. Se si lascia il liquore a contatto coll'aria, esso comincia ad intorbidarsi alla superficie, e soggiace in seguito alla medesima alterazione in tutta la sua massa. In fiaschi bene otturati, esso conservasi senza alterazione. Il gas se ne separa facilmente, e l'ebollizione ne lo scaccia del tutto. La sua dissoluzione nell'acqua è decomposta da tutti i corpi che decompongono il gas, come il cloro, l'iodo, l'acido solfororo, l'acido nitrico, ec.; il liquore diviene torbido, e si precipita solfo. Gli alcali, le terre alcaline e gli ossidi metallici distruggono immediatamente l'odore del liquido, e producono acqua e solfuro metallico.

La natura ci offre molte sorgenti che contengono il solfido idrico in dissoluzione, Queste acque si dicono *solforose*, e se ne fa un uso frequente in medicina. Un gran numero di sorgenti in Isvezia contengono il solfido idrico, ma in sì piccola quantità che non si può dimostrare la sua esistenza che pel loro odore, rimpiendone per metà un bicchiere d'acqua, cuoprendolo colla mano, e tenendolo sotto il naso, dopo averlo sbattuto qualche tempo. Non è raro che questo gas sia, in alcune acque, il prodotto della putrefazione di materie organiche sepolte sotto terra nelle vicinanze delle sorgenti. Una volta preparavasi nelle farmacie un liquore detto *probatorio*, che serviva a scuoprire l'esistenza del piombo nel vino; questo liquore conteneva gas solfido idrico e acido idroclorico.

Il gas solfido idrico viene assorbito parimenti dall'alcole, che dietro Saussure, può prenderne sei volte il proprio volume. Questa dissoluzione acquista, dopo alcuni giorni, un odore particolare

che sembra indicare una decomposizione reciproca del gas e dell' alcoole.

Il solfido idrico è composto di 94,176 parti di zolfo e 5,824 d' idrogeno, ossia di due volumi di gas idrogeno ed uno di solfo gasoso, condensati in due volumi. Nei sali ch' esso forma colle solfobasi, il solfo dell' acido è in quantità uguale a quello della base. Dovrebbesi, dietro quanto ammettemmo per gli ossiacidi, poter dire che la sua capacità di saturazione è uguale alla quantità di solfo ch' esso contiene.

Il di lui uso come reagente in chimica è estesissimo.

Il solfo può combinarsi coll'idrogeno anche in un'altra proporzione, e dar origine, in questa maniera, all' *ipersolfuro d'idrogeno* (*solfuro d'idrogeno liquido*). Si ottiene questo composto versando, poco a poco nell' acido idroclorico diluito con acqua, una dissoluzione concentrata di solfuro potassico, preparato colla fusione del carbonato potassico, con un eccesso di solfo. I radicali degli alcali sono combinati, nelle preparazioni che chiamansi fegati di solfo, con una quantità di zolfo proporzionalmente molto più considerabile di quella ch'è unita al ferro nel solfuro ferroso; di maniera che quando queste combinazioni vengono decomposte dagli acidi, si separa più solfo che non ne occorre per convertire in gas solfido idrico l'idrogeno reso libero per l'ossidazione del metallo.

Quando si versa un acido goccia a goccia in una soluzione di fegato di solfo, si precipita il solfo, si svolge il gas solfido idrico. Ma allorchè, al contrario, si segue il metodo superiormente indicato, e invece si versa la soluzione nell'acido, la maggior parte del solfo si combina coll' idrogeno, e formasi un ipersolfuro d'idrogeno. Acciocchè riesca l'esperienza, bisogna che i liquori non sieno, nè troppo concentrati, nè troppo diluiti, che sieno alquanto tepidi, e si mescano insieme continuamente. Si forma un corpo giallastro, oleoso, che si precipita al fondo del vase, ch' è trasparente quando non isvolgasi troppo solfido idrico allo stato di gas. Noi non possiamo spiegar in modo soddisfa-

cente il perchè questo corpo non si formi che in un liquore acido, mentre esso si distrugge subito in un liquore alcaliuo ; ma lo stesso accade pel surossido idrico, del quale gli acidi favoriscono l'esistenza, e gli alcali tendono invece a separarne i principii costituenti.

L' ipersolfuro d'idrogeno si decompone poco a poco in solfo e in gas solfido idrico, anche in fiaschi bene otturati, per cui sono esposti a rompersi. Se si raccoglie sulla carta bibula, svolgesi prima un poco di gas solfido idrico; ma restavi poi una massa giallastra, semitrasparente, che aderisce ai diti come la terebentina, diffonde un odore particolare, disaggradevole, differente da quello del gas solfido idrico, e si solidifica interamente dopo alcuni giorni.

Allorchè si riscalda l' ipersolfuro d' idrogeno nel liquore acido in cui prese origine, si può questo far bollire assai lungamente prima che siasi del tutto ridotto in gas solfido idrico e in solfo. I vapori del liquido bollente, allorchè non manifestano più tanto il solfido idrico, hanno l' odore particolare della combinazione oleosa, offendono le narici e gli occhi, quasi come il gas cianogeno , e depongono sui corpi freddi un liquore torbido simile al latte. Da ciò sembra risultare ch' esista realmente una combinazione d' idrogeno con una maggior quantità di solfo di quello che trovasi nell' ipersolfuro oleoso, e questa combinazione sembra potersi formare anche per via secca, poichè, dietro l' asserzione di Dumas, il solfo riscaldato dolcemente nel gas fosforo triidrico assorbe una quantità considerabile del gas solfido idrico, che si produce a spese del fosfuro triidrico.

La composizione dell' ipersolfuro d' idrogeno non è ancora conosciuta. Se l'idrogeno vi si trovasse unito ad una quantità di solfo corrispondente al più alto grado di solforazione del potassio, esso vi sarebbe combinato con cinque volte altrettanto solfo di quello che esiste nel gas solfido idrico. Ma siccome, nella formazione di questo composto, una certa quaotità di gas solfido idrico sempre si svolge, sarebbe possibile ch' esso contenesse una proporzione di solfo anco maggiore.

Solfido carboidrico. Io distinguo sotto questo nome una combina-

zione di solfido idrico col solfido carbonico, analoga, per esempio, a quella dell' acido idrofluorico col fluorido borico. Questo corpo acido venne ottenuto, per la prima volta, da Zeise, quantunque le sue combinazioni colle basi salificabili fossero già prima conosciute. Si ottiene dietro il metodo indicato da Zeise nel modo seguente. Si satura l' alcoole anidro col gas ammoniaco (del quale farò conoscere in seguito la preparazione), e dopo avere versato il liquore in un fiasco bene otturato, vi si fa disciogliere il solfido carbonico. Dopo qualche tempo, si precipita una polvere cristallina, la cui formazione continua per un'ora od un'ora e mezza. Questa polvere è un sale composto di solfuro ammonico e solfido carbonico. La si lava prima con alcoole, indi coll' etere, poichè l'acqua la decompone. La si versa sopra un poco di acido solforico o di acido idroclorico diluito di acqua; si separa un liquore oleoso, di un bruno rosso trasparente, senza che svolgasi quantità notabile di gas solfido idrico. Poi si diluisce il miscuglio con molta acqua, al fondo della quale l' acido oleoso si riunisce in un maggiore stato di purezza. Ma non è soltanto il sale ammonico che produce quest'acido; si può ottenerlo del pari da qualunque solfocarbonato, nel quale il metallo elettropositivo della pila sia capace di decompor l'acqua o l'acido idroclorico. Peraltro questo solfido non ha un'esistenza durevole, non tarda a decomporsi, colla medesima forza, sia pura l'acqua od acida. Esso arrossa la carta di tornasole, e scaccia l'acido carbonico, per via umida, dalle sue combinazioni colle basi salificabili per esempio dai carbonati potassico e baritico, cogli alcali dei quali produce alcuni solfocarbonati, solubili nell'acqua.

Il solfido carboidrico, o acido idrosolfocarbonico, è composto di solfido idrico, combinato con una quantità di solfido carbonico, che contiene due volte altrettanto solfo che il solfido idrico: le quantità relative di queste due sostanze in peso, sono di 30,9 di solfido idrico, e 69,1 di solfido carbonico. Se si calcola la composizione dietro il volume degli elementi sotto forma gasosa, si trova un volume di carbonio, due d' idrogeno e tre di zolfo: un volume di quest'ultimo è com-

binato coll'idrogeno, e i due altri col carbonio. Allorchè quest' acido entra a contatto con una base salificabile, il suo idrogeno s' impadronisce dell'ossigeno della base, il metallo si combina col solfo, e il solfuro metallico si unisce al solfido carbonico, ugualmente che, nella saturazione dell' acido idrofluoborico con una base, il fluoruro metallico si combina col fluorido borico. Se si concepisce, nei sali prodotti dalla combinazione d' un solfuro metallico col solfido carbonico, il solfo sostituito ad una quantità proporzionale di ossigeno, ne risulterebbero dei carbonati al grado ordinario di saturazione dell' acido carbonico.

B. DEGLI IDRACIDI A RADICALE COMPOSTO

1. *Dell' acido idrocianico.*

Allorchè si distillano coll' acqua le foglie del pesco o del lauro ceraso (*prunus laurocerasus*), la pellicola delle mandorle amare e i noccioli di diversi frutti, il liquido che si raccoglie possede l' odore e il sapore di questi differenti corpi; e se si unisce questo liquido con una soluzione saturata di ferro nell' acido carbonico, si vede formarsi un precipitato azzurro dopo qualche tempo. Questo precipitato, che chiamasi azzurro di Prussia, è il carattere distintivo dell' *acido idrocianico* (*cianido idrico*), la cui denominazione gli deriva dalla proprietà di precipitare il ferro in un bel colore azzurro.

Molto tempo prima che si trovasse quest' acido in natura, si sapeva ch' esso era uno dei prodotti della calcinazione delle materie animali unitamente ad un alcali. Le sue proprietà erano già in parte note al principio dell' ultimo secolo, senza ch' esso fosse ancor conosciuto. Scheele pervenne il primo a isolarlo, e fu egli che ebbe insegnato a ritrarlo dall' azzurro di Prussia: da ciò venne il nome di *acido prussico* ch' ebbe in principio.

Scheele indica il seguente metodo per la preparazione di quest'a-

cido. Si prendono due parti di azzurro di Prussia (1), e si fanno bollire per mezz' ora, con una parte di ossido mercurico rosso, in sei parti di acqua, mescendo continuamente nell' ebollizione. Il mercurio si combina col principio colorante dell' azzurro di Prussia, e si discioglie nell'acqua, lasciando per residuo un ossido ferrico. La dissoluzione, che ha un sapore metallico, si feltra ; si lava ciò che resta sul feltro con due parti d'acqua bollente, e si spreme. Il liquore, contenente un cianuro mercurico, si mesce con una parte e mezza di limaglia di ferro e due terze parti di acido solforico, e si agita il miscuglio finchè il mercurio siasi separato. Allora si decanta il liquore, e si distilla a dolce calore, in apparecchio ben lutato, finchè siasi ottenuta la quarta parte. La limaglia di ferro svolge dell' idrogeno, passando allo stato di ossido ferroso ; quest' idrogeno distrugge la combinazione mercuriale, e il mercurio si precipita sotto forma metallica. L' acido solforico si combina coll' ossido ferroso prodotto ; finalmente l' acido idrocianico reso libero passa nella distillazione coll' acqua.

Le cognizioni che le sperienze di Schcele ci avevano fornito sulla natura dell' acido idrocianico erano molto incomplete. Ma dobbiamo a Gay-Lussac un lavoro più esteso e molto istruttivo su questa materia. Il metodo seguente è quello ch' egli raccomanda per la preparazione di quest'acido. Si prende una storta tubulata, al becco della quale si luta esattamente una delle estremità di un tubo di vetro, lungo un piede e mezzo o due piedi, e all' altra estremità si luta un piccolo matraccio di vetro. Si riempie un terzo della lunghezza del tubo con marmo grossamente pesto, e gli altri due terzi con grossa polvere di cloruro calcico fuso. S' introduce il cianuro mercurico ben polverizzato nella storta, e sopra si versa acido idroclorico concentrato. Bisogna adoprare un eccesso di cianuro mercurico, per evitare che non distilli acido idroclorico col prodotto ; quello che potrebbe svolgersi, malgrado tale precauzione, viene assorbito dal marmo contenuto nel tubo, con

(1) Questa sostanza deve esser ridotta in polvere finissima ; se essa si agglomera, nel pestarla s' irrora con un poco di alcoole, e si perviene a polverizzarla perfettamente.

isviluppo di gas acido carbonico; ma si perde in tal caso parte dell'acido idrocianico, che si evapora coll'acido carbonico, e pel quale conviene praticare, sia nel tubo o meglio anche nel recipiente, un'apertura suscettibile di essere otturata. Riscaldando dolcemente la storta, l' acido idrocianico distilla, e si condensa prima intorno il marmo che il tubo contiene; di qui si spinge mediante un leggiero calore verso il cloruro calcico, indi nel recipiente, che deve essere circondato di un miscuglio refrigerante.

Secondo Vauqueliu, si ottiene quest' acido con ancor meno difficoltà, riempiendo un tubo di vetro con cianuro mercurico secco, e facendovi passare una corrente di gas solfido idrico; i prodotti sono allora acido idrocianico e solfuro di mercurio. Circuendo il tubo di acqua calda, l'acido idrocianico scappa per l' altra estremità, e può essere raccolto in un recipiente circuito di ghiaccio. Quando s' interrompe l' operazione, prima che la decomposizione pervenga all' estremità del tubo opposta a quella che riceve la corrente del gas solfido idrico, si ottiene l'acido idrocianico perfettamente scevro di solfido idrico, e il cianuro mercurico che resta, può essere poi estratto col mezzo dell' acqua, per cui esso non è perduto.

Il metodo men dispendioso per preparare questo acido, secondo Gauthier, è quello che segue. Si fa fondere il cianuro potassico e ferroso (prussiato di potassa purificato) in un vase in cui l' aria non può introdursi. Il cianuro ferroso si decompone, e la massa fusa contiene allora un miscuglio di cianuro potassico e di carburo di ferro; si polverizza questa massa, e s' introduce in un fiasco simile a quello che adoprasi per la preparazione del gas idrogeno. Si umetta leggermente la polvere, poi si aggiunge acido idroclorico per piccole porzioni. Il fiasco immerso nell'acqua calda svolge alquanto acido idrocianico sotto forma gasosa. Si fa passare questo gas attraverso un tubo ripieno di cloruro calcico, poi si riceve in un piccolo fiasco, la cui temperatura sia molto abbassata per le immersioni in un miscuglio refrigerante. Ivi esso si condensa. Siccome il cianuro potassico e ferroso è un sale che

costa pochissimo, e il cianuro potassico che se ne trae è decomposto istantaneamente dall' acido idroclorico, senza che il calore abbia bisogno di essere forte tanto che l' acido idrocianico possa essere mescolato all' acido idroclorico ; questo metodo sembra meritare in fatti la preferenza.

L' acido idrocianico preparato con uno di questi metodi possede le seguenti proprietà. Esso è un liquido scolorito, volatilissimo, di forte odore, analogo a quello delle mandorle amare. Il suo sapore è da principio fresco, poi bruciante, e lascia nella gola un gusto disaggradevole manifestissimo di mandorle amare, accompagnato da un sentimento disgustoso. Il suo peso specifico è 0,7058 a + 7 gradi, e 0,6969 a + 18. Esso entra in ebollizione a + 26,5 gradi, e si solidifica a — 15 gradi, prendendo una forma che somiglia talvolta alle cristallizzazioni raggiate del nitrato ammonico. All' aria si volatilizza con tale rapidità, che soltanto a + 20 gradi, produce un freddo bastante a farlo passare allo stato solido. Ad una temperatura superiore a + 26,5 gradi è gasoso, ed ha un peso specifico di 0,9476. Arrossa debolmente la carta di tornasole. Sotto forma di gas, e preso anche all' interno, è uno dei più violenti veleni che si conoscano, e il cui trattamento esige le maggiori precauzioni. Si racconta che da poco tempo, un chimico che preparava questo acido, se ne lasciò per accidente cadere un poco sovra il braccio nudo, il cui calore non ritardò a farlo evaporare, soccombette nello spazio di due ore agli effetti venefici di questa sostanza. L' acido idrocianico acquoso, preparato secondo il metodo di Scheele, e quello che ottiensi stillando le foglie di lauro ceraso con l'acqua, sono veleni rischiosi, dei quali basta ingojare una piccola quantità per incontrar la morte in pochissimo tempo. Dacchè impiegasi in medicina una soluzione di quest' acido nell' acqua, s' immaginò, per preparare questa dissoluzione facilmente e di forza sempre eguale, un metodo che consiste a disciogliere il cianuro mercurico nell' acqua fino che sia saturata,

a fare in seguito passar una corrente di gas solfido idrico nel liquore, fino a che il mercurio sia precipitato, ed infine ad isbarazzarlo dall' eccesso di solfido idrico col mezzo di un poco di carbonato piombico; si termina lasciandolo schiarire in una boccia otturata e decantando la parte limpida.

L' acido idrocianico anidro si decompone prontamente anche in vasi perfettamente chiusi, e quando si tiene difeso dal contatto dell' aria, come, per esempio, nel vuoto barometrico. La decomposizione comincia rapidamente. Gay-Lussac riferisce che essa talvolta si operò dopo un' ora, ma che ad un medesimo tempo anche l' acido potè essere conservato per quindici giorni senza offrire la minima traccia di decomposizione. S' ignora da che dipenda questa differenza. La decomposizione si manifesta prima con un colore bruno rossastro che prende l' acido, e che poco a poco diviene più carico; poi non tarda a deporsi una massa carbonosa che colora fortemente l' acqua e gli acidi, e ch' esala l' odore dell' ammoniaca. Se la bottiglia non è bene otturata, non resta ben presto che una massa carbonosa, che non tinge più l' acqua, ed è una combinazione particolare di carbonio e di nitrogeno sotto forma solida (Vid. t. I, pag. 337). L' acido si trova allora convertito in cianuro ammonico, che si volatilizza, e in quel corpo carbonoso di cui abbiamo parlato; ma non formasi alcun gas permanente. L' acido idrocianico diluito di acqua è facilissimo a conservarsi nell' oscurità; basta cuoprire il fiasco di un color nero ad olio per poterlo conservare anche alla luce. Tosto che togliesi la coperta opaca del fiasco, l' acido si decompone completamente in pochi giorni anche senza che si sturi giammai il vase; di maniera che la luce sembra sola bastar per operare la sua decomposizione.

Allorchè si riscalda il solfo nel gas acido idrocianico, esso assorbe questo gas; e se la si satura, si ottiene una combinazione solida di colore giallastro con traccie di testura cristallina, che si discioglie nell' acqua, non precipita i sali di piombo, e forma con

gli alcali, le terre e gli ossidi metallici, alcuni sali particolari che non vennero peranco esaminati fino al presente.

Il fosforo riscaldato nel gas acido idrocianico, si sublima senza alcun cangiamento. Se si fa passare il gas col ferro rovente, si decompone in gran parte; si depone del carbone intorno al ferro, e si svolge un miscuglio di uguali volumi di gas nitrogeno e di gas idrogeno, con un poco di acido idrocianico non decomposto, che si può raccogliere. Quando si riscalda il potassio nel gas acido idrocianico, esso assorbe il gas, e lascia una quantità d' idrogeno uguale alla metà del volume dell' acido: l' acido idrocianico si decompone in questa operazione, e il potassio si combina col cianogeno, mentre tutto l' idrogeno è reso libero.

L' acido idrocianico è composto, dietro l' analisi di Gay-Lussac, di 3,65 parti d' idrogeno, e 96,35 di cianogeno; o, se vuolsi determinare la sua composizione dietro il peso degli elementi, di 44,27 parti di carbonio, 52,08 di nitrogeno, e 3,65 d' idrogeno. Se si convertono questi pesi in volumi, l' acido idrocianico risulta di volumi uguali di gas nitrogeno, di gas idrogeno e di carbonio gasoso, che, riunendosi, si condensano in un solo volume, cioè a dire in un terzo del volume totale; oppure esso è formato di un volume di gas cianogeno e di un volume di gas idrogeno, senza condensazione, come accade degli idroacidi dei corpi alogeni semplici. In questa ipotesi, il suo peso specifico dovrebbe essere di 0,936; Gay-Lussac lo trovò di 0,9476, il che diversifica un poco dal risultato del calcolo, senza dubbio per effetto della contrazione del gas al momento della sua condensazione.

Gli alcali vengono ripristinati d' acido idrocianico, e il loro radicale metallico si combina col cianogeno. Ma allorchè il radicale trovasi al caso di ossidarsi a spese dell'aria, o sotto la influenza degli acidi anco più deboli a spese dell' acqua, le dissoluzioni di queste combinazioni si decompongono in più modi differenti, tutte le volte che si lasciano esposte all' aria. Esse reagiscono alla ma-

niera degli alcali, dei quali hanno il sapore, e in conseguenza quello pure dell' acido idrocianico, poichè gli stessi reagenti e l' organo del gusto scoprono l' ossidazione del radicale alcalino e la formazione dell' acido idrocianico. Esse meglio si conservano sotto forma solida. Quando l' acido idrocianico si combina col cianuro ferroso, e dà origine al composto che chiamasi acido prussico ferrurato, esso forma con queste basi alcune combinazioni più permanenti, e non osservasi più reazione alcalina.

Il gas acido idrocianico è decomposto ad alta temperatura dalla barite e dalla potassa caustica. Se lo si fa passare su questi corpi, roventati al rosso oscuro, il carbonio e il nitrogeno (cianogeno) vengono assorbiti, e l' idrogeno è reso libero. Al contrario, gli ossidi facili a decomporsi vengono ripristinati dal gas acido idrocianico al calore rovente, e i metalli si uniscono al carbonio con formazione di acqua, di gas acido carbonico e di gas nitrogeno, talvolta anche di gas ossido nitrico.

L' acido idrocianico estratto dalle materie vegetabili è impiegato in menome dosi come condimento, affine di cumunicare all'acquavite ed a certi alimenti l' amarezza particolare e aggradevole delle mandorle amare. Quello che si trae dai cianuri serve in medicina, cui esso fornisce un medicamento interno molto energico. Le sue qualità eminentemente venefiche richiedono che si amministri con circospezione. Il miglior contravveleno è l' ammoniaca caustica diluita, col mezzo della quale si pervenne a ristabilire gli animali avvelenati da quest' acido, e che già sembravano morti. Lassaigne indica il metodo seguente per iscoprire l' acido idrocianico, dopo la morte, nei cadaveri degli uomini e degli animali che soccombettero alla di lui azione. Si taglia lo stomaco in pezzi, e unitamente alle materie in esso contenute si distilla con un poco di acqua a mite calore. Allorchè un ottavo circa dell' acqua impiegata passò nella distillazione, si toglie il prodotto cui si aggiunge una goccia di una soluzione di potassa caustica, e immediatamente

dopo una picciola quantità di dissoluzione di solfato rameico. Si manifesta un intorbidamento, il quale proviene dall' alcali, ma che contiene anche un cianuro rameoso, se eravi acido idrocianico nel liquore proveniente dalla distillazione. Aggiungendo una o due goccie di acido idroclorico, quest' acido discioglie l' idrato rameico, abbandonando il cianuro che diviene bianco. Se il liquore non conteneva acido idrocianico, esso diviene chiaro. Lassaigne crede che si possa con questo metodo riconoscere chiaramente la presenza dell' acido idrocianico in un liquore ov' esso non entri che per $\frac{1}{2\,0\,0\,0\,0}$ del suo peso. Egli assicura che al contrario i sali ferrosoferrici non lo indicano sensibilmente se non quando esso entri per $\frac{1}{1\,0\,0\,0\,0}$ del liquore. Tuttavia quest' ultimo metodo ha il vantaggio, che la reazione è nel tempo stesso caratteristica, invece che quella del sale rameico accadrebbe ugualmente nel caso in cui il prodotto della distillazione contenesse un poco di acido idroiodico. Grotthuss raccomanda il nitrato argentico neutro come il migliore reagente per iscoprire le piccole quantità di acido idrocianico; ma questo sale non conviene che quando non v' abbia alcuna combinazione di altri corpi alogeni, per esempio allorchè vuolsi determinare quanto acido idrocianico si trovi contenuto in una soluzione acquosa.

2. *Dell'acido idrosolfocianico.*

Si ottiene l' *acido idrosolfocianico* (*acido prussico solforato*) nella maniera seguente: si prendono parti uguali di fiori di solfo e di cianuro potassico e ferroso in efflorescenza e ridotti in polvere finissima, e si fanno fondere insieme, sulla fiamma di una lampada a spirito di vino, ad una temperatura vicina al calore rovente. Si versa prima l' acqua sulla massa raffreddata; poi un poco di potassa caustica nella soluzione feltrata, finchè non si precipiti più ossido ferroso; dopo ciò si feltra. Il liquore scolorito si evapora fino

no a secchezza, poi si ridiscioglie nella minor quantità di acqua possibile, ed unito, in una storta di vetro, con una dissoluzione concentrata di acido fosforico, si distilla. Passa nel recipiente un acido senza colore, dotato d' un sapore fortemente acido con un odore acido e piccante, il cui peso specifico può ascendere ad 1,022. Questo liquido entra in ebollizione a + 103 gradi, e cristallizza a — 10 gradi. Se per la sua preparazione si sostituisce l' acido solforico all' acido fosforico, si ottiene un prodotto contenente acido solforoso.

Il metodo più facile per procurarsi quest' acido diluito d' acqua, consiste a precipitare la soluzione della combinazione di potassio, di cui si è parlato, con una soluzione di nitrato argentico o di nitrato mercurioso, a ben lavare il precipitato, e, senza farlo disseccare, diluirlo nell'acqua, attraverso la quale si dirige una corrente di gas solfido idrico. Il precipitato si converte così in solfuro metallico, e l' acido idrosolfocianico si discioglie nell' acqua. Si fa sparire il solfido idrico in eccesso, sia con una mite evaporazione, sia aggiungendovi poco a poco nuovo precipitato di cui si tiene riservata una porzione, finchè l' odore epatico siasi dissipato.

L' acido idrosolfocianico non ha più alcuna delle proprietà dell' acido idrocianico. Esso non produce più sali doppi col ferro. I suoi sali sono scoloriti, e per la più parte solubili nell' alcoole. La sua proprietà più considerabile è quella di produrre coi sali ferrici neutri un color rosso di sangue, il quale è tanto intenso che basta a manifestare quantità piccolissime di quest' acido. Esso arrossa anche pel contatto coi corpi di origine organica, come la carta, il sovero, ec., a cagione dell' ossido di ferro che questi corpi contengono.

Abbandonato a sè stesso, quest' acido si decompone poco a poco, e forma un liquido bruno dal quale si precipita un corpo giallo che sarà descritto in seguito. Il cloro lo decompone, e vi fa nascere pure questo corpo giallo, unitamente ad acido idrocianico. La pila elettrica lo decompone, il corpo giallo e il gas cianogeno si raccolgono al polo positivo, mentre l' idrogeno si svolge al polo

negativo. Agisce sugli animali come veleno, ma ad un grado molto minore dell' acido idrocianico.

L' acido idrosolfocianico risulta dalla combinazione dell' idrogeno con un corpo alogeno composto, che noi chiamiamo *solfocianogeno*. Gli esperimenti tentati da diversi chimici per isolarlo, non erano riusciti, perciocchè immaginavasi ch' esso fosse gasoso. Ma l' esperienze recenti di Liebig sembrano dimostrare ch' esso non è gasiforme, e che si può facilmente prepararlo.

Erasi da molto tempo osservato che l' acido idrosolfocianico liquido, esposto al contatto dell' aria, lascia deporre un corpo giallo, che riguardavasi da principio come solfo. Vogel dimostrò ch'esso contiene anche il carbonio; Voehler fece vedere che contiene il cianogeno, ma non già carbonio in eccesso unito al solfo; finalmente Liebig dimostrò, con esperienze analitiche, che il solfo vi si trova nella stessa proporzione che nel solfocianogeno, e ciò fa presumere che questo corpo giallo non sia realmente che solfocianogeno. Io direi anche la questione decisa, se non restassero a farsi alcune obbiezioni, cui non si è per anco risposto definitivamente.

Dietro Liebig, si ottiene il solfocianogeno disciogliendo il solfocianuro potassico in una piccola quantità di acqua calda, e facendo passare una corrente di gas cloro nel liquore, che bisogna mescere continuamente; la dissoluzione dev' essere esente di potassa libera o carbonata, la quale si satura prima dell' operazione con acido idroclorico. Si forma un cloruro potassico, e il solfocianogeno si precipita sotto forma di una polvere gialla-rossastra, il cui colore è tanto più rosso, che il liquore è più concentrato. Se la dissoluzione è moltissimo diluita, non si precipita più nulla. Il precipitato ben lavato si agglomera fortemente nella diseccazione; esso è dolce al tatto, macchia fortemente i corpi con cui trovasi a contatto, e ritiene ostinatamente dell' acqua.

Il solfocianogeno può anche essere ottenuto per via secca, fa-

cendo fondere il solfocianuro potassico nel cloro gasoso. Si svolgono da principio alcuni cloruri di solfo e di cianogeno prodotti dalla decomposizione parziale del solfocianogeno: ma ad una certa epoca si solleva un vapor rosso e denso, che si depone alla parte superiore del vase sotto forma d' una massa, parte rossa, parte rossa-giallastra, ch'è solfocianogeno, per nulla cristallino, e contenente d' altronde un miscuglio dei prodotti della decomposizione del solfocianogeno.

Finalmente si può preparare il solfocianogeno colla decomposizione del solfocianuro potassico, mediante l' acido nitrico.

Ecco le proprietà assegnate da Liebig al solfocianogeno. Allo stato anidro può essere sublimato in gran parte senza decomporsi. Si svolge prima solfo, poi un solfido carbonico e cianogeno, la massa diviene più chiara, ed infine si sublima al calore appena rosso, senza lasciare residuo. Il sublimato non è cristallino. Se il solfocianogeno sottomesso all' azione del calore contiene umidità, si ottiene solfo e carbonato ammonico, e resta una massa nera la quale si accende all' aria, e brucia come il carbone, senza lasciare residuo.

Il solfocianogeno è insolubile nell' acqua e nell' alcoole. L' acido nitrico lo decompone: vi è produzione di acido solforico, di acido carbonico e di ammoniaca. L' acido solforico lo discioglie senza decomporlo. L' acqua lo precipita dalla dissoluzione. La lisciva di potassa caustica non lo discioglie, ma lo colora in rosso e lo altera in maniera che dopo aver decantata la lisciva, l' alcool ne discioglie circa la metà, e l' acqua pure una buona parte. La materia che resta senza disciogliersi è di un giallo chiaro; Liebig la considera come un grado più elevato di solforazione del cianogeno. Se, al contrario, si tratta il solfo cianogeno con una solfobase, per esempio col solfuro baritico, se ne separa alquanto solfo; e si forma un solfocianuro baritico nel liquore, che diffonde nel tempo stesso un leggero odore di solfido idrico. Fuso colla potassa, produce carbonato

potassico, solfuro e solfocianuro della stessa base. Riscaldato col potassio, si combina ad esso con uno sviluppo vivissimo di luce e si svolge un gas combustibile non ancora esaminato; nel tempo stesso formasi una massa salina, fusibilissima, che contiene un miscuglio di solfocianuro potassico col cianuro e il solfuro dello stesso metallo. La maniera con cui questo corpo si comporta colla potassa caustica, le solfobasi colle quali sembra svolgere del gas solfidoidrico, e col potassio, il quale non dovrebbe formare secolui che un solfocianuro, lasciano incerti sulla sua vera natura; peraltro si può ammettere con Liebig, che un corpo di composizione sì complessa potrà fornire ad un tempo differenti prodotti allorchè sottomettcrassi all' azione di efficaci reagenti.

Il solfocianogeno è formato di solfo, di carbonio e di nitrogeno, tutti tre in uguali volumi, allorchè si suppongono ridotti allo stato di gas, oppure risulta da un volume di cianogeno combinato con uno di solfo gasoso. Cento parti sono composte in peso di 44,91 parti di cianogeno (cioè a dire 20,63 di carbonio, e 24,28 di nitrogeno), e 55,09 parti di solfo. (L'analisi di Liebig ammette 55,85 per 100.)

L' acido idrosolfocianico è formato in 100 parti di 98,32 di solfocianogeno, e di 1,68 d' idrogeno; il che ancora equivale ad uguali volumi dell' uno e dell' altro allo stato di gas.

Io debbo dire a tal proposito, che i fenomeni che offre il solfocianogeno e le sue combinazioni, possono venire spiegati in altra maniera. Infatto, i solfocianuri possono essere riguardati come solfosali, nei quali la metà del solfo costituisca col metallo una solfobase. Imperciocchè, sostituendo col pensiero all' ossigeno di un cianito una corrispondente proporzione di solfo, si ha un solfocianito la cui composizione è assolutamente identica a quella del solfocianuro. In tal caso, l' acido idrosolfocianico sarebbe composto di solfido idrico, di un *solfido cianoso*, che non venne ancora isolato alla maniera delle combinazioni acide dell' acido idrofluorico col fluorido borico o silicico.

Ma alcune circostanze si oppongono a questa maniera di vedere, e rendono improbabile una simile disposizione dei corpi semplici ch' entrano nella composizione del solfocianogeno. Così i solfocianuri non hanno alcuna delle proprietà che caratterizzano i solfosali: essi rassomigliano molto più ai sali aloidi ed agli ossisali, e si combinano molto sovente coll' ossido che corrisponde al metallo ch' essi contengono per formare dei sottosali; finalmente col mezzo del solfido idrico si può estrarre l' acido idrosolfocianico dai solfocianuri di rame, di piombo, di mercurio e d' argento: il metallo si trasforma in tal caso in una solfobase: il che non accadrebbe se si fosse trovato anticipatamente allo stato di solfobase in questi sali.

L' acido idrosolfocianico fu scoperto, è lungo tempo, da Rink, mentre questo chimico esaminava alcune asserzioni di Winter relativamente ai prussiati. Egli trovò che la sua combinazione colla potassa potevasi estrarre, mediante l' alcoole, dalla massa calcinata che serve a preparare il prussiato di potassa venale, e potevasi poi separare l' acido mediante la distillazione con acido solforico. Questi fatti rimasero lungamente inosservati finchè Bucholtz ne confermò l' esattezza, e Porrett trovò infine che l' acido risulta dagli elementi dell' acido idrocianico combinati con solfo, e che si possono ottenere i di lui sali, trattando i prussiati (cioè a dire i cianuri ferrosi doppii) col solfo. Le sperienze più complete intorno a questo soggetto sono quelle che vennero eseguite da Vogel.

Acido idrosolfocianico idrosolforato (*solfido idrocianico*, *solfocianido biidrico*). Ho già parlato precedentemente della proprietà che ha il solfido idrico di combinarsi, come acido, con diversi solfuri metallici, e produrre così un genere particolare di sali. Il solfocianido idrico o acido idrosolfocianico possede assolutamente la stessa proprietà. Queste combinazioni vennero scoperte da Zeise. Quando se ne decompone una con un acido, la ossidazione del sol-

furo metallico a spese dell' acqua fa nascere un solfido idrico che, quando le circostanze sono favorevoli, resta qualche tempo in combinazione coll' acido idrosolfocianico. Da ciò risulta un acido doppio, composto di due idroacidi, ciò sono l'acido idrosolfocianico e il solfido idrico, il quale è analogo a quelli che sono prodotti dalla riunione di due ossiacidi, come, fra gli altri, gli acidi iodico e solforico. Quantunque sia verisimile che queste combinazioni possano essere ottenute in una maniera più diretta, per esempio mediante l'acido idrosolfocianico col solfuro di potassio, non si è ancora tentato produrle a questo modo. Pertanto io riferirò il metodo di prepararle, indicato da Zeise, quantunque molto più lungo. Si satura l'alcool anidro con quanto gas ammoniaco esso può assorbire a + 10 gradi; dopo ciò si mesce con 0,4 del suo primo volume di alcoole assoluto, e 0,16 dello stesso volume di solfido carbonico, in un fiasco, che devesi riempire completamente, e che si tiene, dopo averlo bene otturato, ad una temperatura di + 15 gradi. Dopo un' ora e mezza, si precipita un sale cristallino, ch' è la combinazione precedentemente descritta di solfido carbonico e di solfuro ammonico. Si passa il più presto possibile il liquore a traverso un pezzo di tela, e si versa in un altro fiasco che si otturа ermeticamente, il quale si lascia esposto per 10 ore ad una temperatura di + 15 gradi, che si raffredda di poi fino a + 8 gradi, e che finalmente s' immerge in un miscuglio di acqua e di ghiaccio. A questa maniera si ottiene un altro sale cristallizzato, ch' è una combinazione di solfuro ammonico e di acido idrosolfocianico. Si separa questo sale, si lava con un poco di alcoole raffreddato allo zero, e si spreme fra due fogli di carta bibula. Allora se ne fa disciogliere una parte in tre di acqua, e si aggiunge immediatamente alla dissoluzione alquanto acido idroclorico oppure acido solforico diluito in un doppio peso di acqua: allorchè i due liquori sono bene uniti insieme, si allungano con grande quantità di acqua in una sola volta; si depone allora un corpo oleoso al fondo del

vase, senza sviluppo di gas solfido idrico. Questo corpo è l' acido doppio.

Nello stato di purezza, l' acido idrosolfocianico idrosolforato non ha alcun colore; ma le sue proprietà non vennero esaminate, perchè l' acqua lo decompone con molta rapidità. Zeise osservò inoltre, che quando si mesce il sale secco con un poco di acido solforico diluito, si separa una materia rassomigliante al sevo, che il liquore decompone rapidamente, e la quale, come la precedente, non ha potuto essere esaminata.

Allorchè quest' acido doppio è messo a contatto con una ossibase, questa è convertita dal solfido idrico in un solfuro metallico, che forma un sale combinandosi coll' acido idrosolfocianico. In conseguenza l' acido idrosolfocianico ha la proprietà di produrre dei sali tanto cogli ossidi che coi solfuri metallici; ma nel primo caso l' idrogeno è ossidato, e si formano solfocianuri metallici, mentre nel secondo l' idrogeno rimane: se si fa riscaldare il sale prodotto, esso scappa col solfo contenuto nel solfuro metallico, e il solfocianuro metallico resta.

Quest' acido doppio è composto di 22,34 parti di solfido idrico e 77,66 di acido idrosolfocianico; il che corrisponde probabilmente a un volume del primo e due del secondo, poichè l' acido idrosolfocianico contiene due volte altrettanto solfo che il solfido idrico. Le combinazioni dell' acido doppio non sono di lunga durata per via umida; perciocchè esse hanno una tendenza a produrre, colla decomposizione dell' acqua, combinazioni ossigenate, la cui esistenza dipende da affinità molto più possenti.

Egli è evidente che se si ammette la seconda delle ipotesi riferite all' articolo dell' acido idrosolfocianico, la combinazione testè descritta deve risultare dal solfido cianoso con una quantità doppia di solfido idrico. Ma in tal caso una grande difficoltà si presenta, quella che saturando questo doppio acido con ossibasi, non si formano solfosali basici, ma una metà del solfido idrico converte

l' ossibase in solfobase, e questa si combina nel tempo stesso col solfido cianoso e coll' altra metà non decomposta del solfido idrico; ciò suppone che i due solfidi debbano esser riuniti in un solo corpo elettronegativo (come, per esempio, l' acido solforico e l'acido solforoso nell' acido iposolforico), e distrugge qualunque idea di un acido doppio o di una combinazione di due acidi.

Le combinazioni dell' acido idrosolfocianico colle solfobasi appartengono evidentemente alla classe dei solfosali, e sono chiamate *solfoidrocianati*. L' acido idrosolfocianico contiene due volte altrettanto solfo che ne contiene la solfobase da lui saturata.

3. *Dell' acido idroipersolfocianico.*

Allorchè si riscalda dolcemente il solfocianuro mercurioso nel gas solfidoidrico o nel gas acido idroclorico, esso si decompone; si ottiene solfuro e cloruro di mercurio, e si depongono alcune goccie di un liquido nella parte più fredda del vase. Queste goccie sono al primo aspetto senza colore, e sembrano essere acido idrosolfocianico anidro; ma dopo alcuni istanti, esse divengono giallastre, e si concretano in piccoli cristalli trasparenti, il cui aggruppamento è sotto forma di stelle. Questi cristalli si decompongono a poco a poco da sè medesimi: si svolge gas acido idrocianico, e resta una massa giallo arancia, non trasparente, insolubile nell' acqua, la quale rappresenta una polvere non cristallina. Woelher, che il primo fece questo esperimento, la considera come una combinazione di acido idrocianico con forse due volte altrettanto solfo che ve n' ha nell' acido idrosolfocianico, mentre essa formasi in conseguenza dello sviluppo di una parte dell' acido idrocianico. Quello che sembra dimostrare che il corpo giallo contenga idrogeno, e costituisca realmente un idroacido, è che quando si riscalda col potassio, si unisce a questo metallo con produzione di luce, svolge gas idrogeno, e fornisce un miscuglio di solfuro e di solfocianuro di potassio.

Non si pervenne peranco a isolare il radicale di questo idroacido. Frattanto noi lo chiameremo *ipersolfocianogeno*, e la sua combinazione coll' idrogeno, acido *idroipersolfocianico* (*ipersolfocianico idrico*). Considerato come acido, l' acido idroipersolfocianico è debolissimo. Allorchè si combina colle basi salificabili, produce alcuni *ipersolfocianuri* che vennero poco studiati. Se si riscaldano, la metà del loro solfo si volatilizza, e si formano dei solfocianuri metallici.

È chiaro che queste combinazioni possono anche venire spiegate con un' altra ipotesi. Si considerano in tal caso come solfosali, nei quali l' elemento elettronegativo sia una combinazione di cianogeno con una quantità doppia di solfo, cioè un *solfido cianico*. I sali medesimi sono chiamati dietro ciò *solfocianati*.

Cianogeno idrosolforato. Questo corpo si forma quando si mettono a contatto il gas cianogeno e il gas solfido idrico coll' intermezzo dell' alcoole o dell' aequa. Esso venne descritto per la prima volta da Woehler, il quale indica la maniera seguente di ottenerlo come la migliore. Si fanno passare insieme il gas cianogeno e il gas solfido idrico in una storta ripiena di acqua capovolta sopra l' acqua medesima colla quale si mesce bene il miscuglio dei gas: l' acqua prende un color giallo e depone poco a poco fiocchi densi di un giallo arancio, che attentamente esaminati si riconoscono composti di aghi finissimi. Si mettono a parte questi fiocchi, e si lavano con acqua fredda, disciogliendoli poi in una piccola quantità di alcoole bollente; essi si depongono col raffreddamento sotto forma di piccoli cristalli brillanti ed opachi di un bel color rosso arancio. Questi cristalli sono un cianogeno idrosolforato.

Questo composto è poco solubile nell' acqua fredda, che colora in giallo. L' acqua bollente ne scioglie maggior quantità; ma pel raffreddamento essa ne lascia deporre l' eccesso e diviene torbida. Poco solubile nell' alcool fredda, lo è di più nell' alcoole bollente. Quando si fa riscaldare, si sublima in parte senza soggia-

cere ad alcun cangiamento; ma la maggior quantità soggiace a decomposizione, i cui risultati sono solfuro ammonico e carbone. Se si riscalda con limaglia di rame, o di un altro metallo che si combini facilmente col solfo, si ottiene un solfuro metallico mescolato di carbone, e si svolge gas ammoniaco, senza la menoma traccia di acido carbonico, la quale circostanza prova che non entra menomamente ossigeno nella composizione di questo corpo. Si discioglie nell' acido solforico concentrato, e ne viene precipitato dall' acqua senza aver soggiaciuto ad alterazione. Alla temperatura ordinaria si combina cogli alcali caustici, dai quali gli acidi lo precipitano tale ch' esso era prima della combinazione: l' idrogeno, in questo caso, sembra ripristinare l' alcali, il cui radicale forma allora un sale con un corpo alogeno composto di cianogeno e di solfo in altre proporzioni di quelle che costituiscono le due combinazioni precedenti. Questi sali sono decomposti dal calore, che li converte in un miscuglio di solfuro e di solfocianuro metallici. Se si procura di disciogliere il cianogeno idrosolforato nei carbonati alcalini, il che non può farsi che col soccorso del calore, esso prova lo stesso genere di decomposizione. La sua dissoluzione precipita i sali di piombo di un bel color giallo; e il precipitato, come quello, ch' esso produce coi sali di rame, è capace di diseccarsi a dolcissimo calore, senza decomporsi.

Le proporzioni relative degli elementi di questo corpo non sono ancor conosciute. Woehler pretende ch'esso contenga all'incirca 53 per cento di solfo, e che il nitrogeno e il carbonio vi si trovino nelle stesse proporzioni che nel cianogeno. Questo si accorda col caso in cui un volume di cianogeno gasoso avesse condensato due volumi di gas solfido idrico, e ne risultasse la combinazione di 43,43 parti di cianogeno e 56,57 di solfido idrico. Ma tale proporzione, che corrisponderebbe a quella dell'acido idrosolfocianico con una quantità d'idrogeno, doppia di quella che l'acido idrosolfocianico contiene, non si accorda punto coll'osservazione fatta da Woehler, che la sua combinazione colla potassa pro-

duca un solfocianuro e un solfuro di potassio; il che suppone più solfo che non ve n' ha nel solfocianogeno.

L'acqua in mezzo alla quale si è deposta la sostanza di cui parliamo in fiocchi d' un giallo arancio, fornisce inoltre coll'evaporazione un'altra materia cristallizzata gialla, che Gay-Lussac ha descritto il primo, ma della quale non si conosce nè la composizione nè la proprietà. Gay-Lussac l'ottenne mescendo insieme un volume di gas cianogeno e un volume e mezzo di gas solfido idrico. I gas non agiscono l'uno sull' altro che col concorso dell' umidità; allora si formano poco a poco aghi esilissimi, d' un giallo chiaro, che sono solubilissimi nell'acqua, e la cui soluzione non precipita i sali di piombo; mentre quella della combinazione rosso-arancia, già descritta precedentemente, gli precipita con un colore giallo vivissimo. La formazione simultanea di questi due corpi sembra spiegare perchè il cianogeno ed il gas solfido idrico non agiscano l'uno sull' altro che col concorso dell' acqua.

DEI METALLI

I metalli sono corpi combustibili, opachi, conduttori dell' elettrità e del calore, che, quando si puliscono, acquistano un brillante particolare distinto sotto il nome di brillante metallico. La scoperta della composizione degli alcali e delle terre diede una direzione affatto diversa alle idee che noi presentemente ci formiamo di essi. Questa scoperta ci dimostrò dei corpi ai quali mancano alcune delle proprietà principali dei metalli fino a quel momento conosciuti, e che nondimeno appartengono indubitatamente alla medesima classe.

Le qualità fisiche che si considerano in generale come caratteri distintivi dei metalli, sono le seguenti:

1.° L' *opacità*, si allo stato liquido che allo stato solido. Una foglia d'argento di $\frac{1}{100}\frac{1}{00}$ pollice di spessezza non lascia passare un solo raggio di luce. Per altro questa proprietà non è assoluta; poichè una foglia d' oro della spessezza di $\frac{1}{2000}$ di pollice sembra verde quando si riguarda per trasparenza; il che non accadrebbe se i raggi verdi della luce non potessero attraversarla.

2.° Lo *splendore metallico*. Questa proprietà dipende dall'opacità dei metalli, per la quale la luce viene riflessa dalla loro superficie più completamente che non lo è da quella di altri corpi. Per altro i metalli non ne sono tutti dotati al medesimo grado. Tra i metalli ordinarii, il platino è quello che ha il maggior splendore. Vengono poi, dietro l'esperienze di Leslie, l'acciaio, l'argento, il mercurio, l'oro, il rame, lo stagno ed il piombo.

3.° La *fusibilità*. Tutti i metalli possono esser fusi. In questo stato essi conservano la loro opacità, ma esigono, per liquefarsi, temperature talmente ineguali che mentre il mercurio si liquefà a —38 gradi, il platino esige, per entrare in fusione, il più alto grado di calore che noi possiamo produrre mediante il cannello alimentato dal gas ossigeno, od il fuoco d'un grandissimo specchio ustorio. Il ferro il platino si rammolliscono prima di fondersi, il che ne permette la saldatura. Quasi tutti i metalli prendono una forma cristallina regolare quando passano lentamente e senza agitazione dallo stato liquido allo stato solido. Il miglior mezzo per rendere questa cristallizzazione evidente, consiste a decomporre le dissoluzioni metalliche diluite mediante l' azione d'una debole pila elettrica. Il metallo si depone in cristalli brillanti sul conduttore negativo. Si scorge sovente questa tessitura cristallina intaccando leggermente con un acido debole la superficie d'un metallo raffreddato dopo essere stato fuso, ma che non venne sottomesso nè al martello nè al laminatoio; l' acido discioglie soltanto lo strato esterno, quello che si solidificò il primo, e mette a scoperto la tessitura cristallina. Alcuni metalli si volatilizzano ad un leggero calore; altri esigono, al contrario, un fuoco violento; e i più refrattarii, l'oro e il platino per esempio, non possono essere volatilizzati che al fuoco di grandi specchi ustorii.

4.° Il *peso* e la *densità*. Un peso specifico superiore a quello degli altri corpi era considerato altre volte come uno dei principali caratteri distintivi dei metalli, e prima della decomposizione degli alcali, non se ne conosceva alcuno che non fosse almeno sei volte più pesante dell' acqua; ma i radicali metallici nella più parte degli alcali e delle terre sono molto più leggeri di questo liquido. Il potassio, per esempio, galleggia sull' acqua e sull'acquavite ordinaria. Una grande densità non può più dunque esser messa nel numero dei caratteri dei metalli, poichè questa classe comprende corpi più leggeri dell' acqua, come il potassio, ed altri 19 a 20 volte più pesanti di essa, come l' oro ed il platino.

5.° La *proprietà di esser migliori conduttori del calorico e dell'elettricità che non lo sono gli altri corpi*, è uno dei caratteri più osservabili dei metalli. Alcuni corpi combustibili non metallici, il carbone per esempio, sono conduttori dell' elettricità, e cattivissimi conduttori del calorico; altri, come il solfo, non sono conduttori nè dell'uno nè dell'altro. I metalli si avviciuano tanto fra essi relativamente alla loro facoltà conduttrice dell'elettricità, che ben difficilmente si è potuto scoprire qualche sensibile differenza fra l'uno e l'altro. Sotto questo rapporto tanto essi sorpassano tutti gli altri corpi, che, per esempio, un cilindro di acqua lungo un pollice oppone, secondo Cavendish, tanta resistenza all' elettricità quanta ne oppone un cilindro di ferro della stessa base e della lunghezza di quattrocento milioni di pollici. Il carbone medesimo, secondo Davy, resiste più migliaja di volte al passaggio dell'elettricità di quello che il ferro ed il platino, che, fra tutti i metalli, sono per altro i men buoni conduttori di questo fluido. Schildren conchiuse, dietro alcune sperienze eseguite con una grandissima pila elettrica, che la proprietà conduttrice dell'elettricità è analoga, all'incirca, nei metalli, alla loro facoltà conduttrice del calorico. Noi abbiamo veduto che l'elettricità, scaricandosi, non isvolge calore, nè luce, se non quando la massa del corpo conduttore è troppo piccola, per cui oppone così un ostacolo al suo passaggio. In conseguenza se due fili di differenti metalli, ma di uguale grossezza, sono riscaldati a differenti gradi per la scarica d'una medesima quantità di elettricità, sembra risultare da ciò che il metallo che si riscalda maggiormente sia meno buon conduttore dell'altro. Schildren crede aver trovato che i seguenti metalli debbansi classificare in tal modo relativamente alla loro facoltà conduttrice dell'elettricità: argento, zinco, oro e rame. Davy ha rimarcato che questa facoltà cangia colla temperatura, la cui elevazione la diminuisce e l'abbassamento l' aumenta. Allorchè, per esempio, un filo metallico diviene rovente all'aria, per la scarica d'una forte pila elettrica, esso non può più scaricare tutta la massa di elettricità contenuta in questa pila; se lo si fa poi passare attraverso l'olio, l'alcoole, l'acqua, in una parola attraverso un mezzo capace di raffreddarlo,

cessa di esser rovente e scarica allora completamente la pila. Davy spiega con ciò un'esperienza assai interessante da lui eseguita: si pone in un circolo elettrico un filo di platino lungo quattro a sei pollici, e tanto sottile che l'elettricità che lo attraversa lo faccia roventare in tutta la sua lunghezza; se ne espone una parte alla fiamma di una lampana a spirito di vino, in maniera di portarlo al rosso bianco: all'istante medesimo il rimanente del filo si raffredda sino al disotto della temperatura del rosso visibile. Se, al contrario, si applica un pezzo di ghiaccio sopra un punto qualunque del filo rosso o che vi si diriga una corrente di aria fredda, tutte le altre parti di questo filo divengono istantaneamente molto più calde, e passano dal rosso incandescente al rosso bianco. Per determinare la differenza di facoltà conduttrice di alcuni metalli, Davy prese alquanti fili delle medesime dimensioni, e cercò quante coppie d'una forte pila elettrica essi potevano scaricare, in maniera di non produrre alcun effetto sensibile in un apparecchio proprio a decompor l'acqua. Egli trovò che il ferro ne poteva scaricare completamente sei, il platino undici, lo stagno dodici, il rame ed il piombo cinquantasei, e l'argento sessantacinque; dietro ciò si può stabilire l'ordine col quale essi conducono l'elettricità. Ma il calore eccitato nei cattivi conduttori non ci permette di calcolare esattamente la facoltà conduttrice relativa. Davy ha trovato inoltre, che, in ciascun metallo, questa facoltà è proporzionale alla massa del metallo, ma che essa non lo è alla sua superficie, e che è in ragione inversa della lunghezza del pezzo che serve di conduttore. Così, per esempio, allorchè un filo di platino, della grossezza di $\frac{1}{250}$ di pollice, e lungo sei pollici, scaricava dieci coppie di piastra, venti coppie erano scaricate da un filo lungo tre pollici della stessa grossezza. Se una certa lunghezza d'un filo metallico scarica un certo numero di coppie d'una pila elettrica, un filo della medesima lunghezza, ma sei volte più pesante, o, il che ritorna lo stesso, sei di questi fili ne scaricheranno un numero sei volte più considerabile. Davy tentò stabilire su questi fatti un altro metodo di scoprire le differenze nella facoltà conduttrice dell'elettricità di diversi

metalli: egli prese a tale oggetto alcuni fili metallici della stessa grossezza, e misurò la lunghezza in ciascuno strettamente necessaria per iscaricare completamente la medesima pila elettrica. A questa maniera egli trovò le lunghezze proporzionali seguenti:

Argento	60
Rame	55
Oro	40
Piombo	38
Platino	10
Palladio	9
Ferro	8

numeri che esprimono in conseguenza la facoltà conduttrice relativa di questi metalli.

Becquerel ha scoperto poi, col mezzo di esperienze nelle quali si servì, per misurare la facoltà conduttrice di differenti corpi, d'un ago calamitato rinchiuso in un moltiplicatore elettromagnetico, che bisogna, perchè alcuni fili dello stesso metallo abbiano la medesima facoltà conduttrice, che il rapporto della lunghezza al diametro sia lo stesso in tutti; ciò che è precisamente, di fatto, il risultamento cui era pervenuto Davy. Ma in quanto ciò che concerne l'ineguaglianza di facoltà conduttrice, a grossezza uguale dei fili di metalli differenti, egli ottenne risultati che differiscono da quelli di Davy, cioè:

Rame	100
Oro	93,60
Argento	73,60
Zinco	28,50
Platino	16,40
Ferro	15,80
Stagno	15,50

Piombo	8,30
Mercurio	3,45
Potassio	1,33

La facoltà conduttrice del calorico non presenta minori differenze tra i metalli. L'argento è quello che la possede al più alto grado; dopo esso, il rame e l'oro. Il ferro e, sovra tutti, il platino sono i più cattivi conduttori. Si dimostra questa differenza con un esperimento assai semplice: si prendono alcuni fili di differenti metalli, ma passati attraverso il medesimo foro della trafila, affinchè abbiano esattamente lo stesso diametro; s'immergono nella cera fusa, e quando sono raffreddati, si tiene una delle estremità di ciascuno orizzontalmente nella fiamma di una candela, finchè apparisca non fondersi più cera; si misura poi in quale estensione del filo siasi fusa la cera, contando dall'estremità della fiamma. Quanto più lungi si è fusa, più considerabile è la facoltà conduttrice del metallo. Tale esperienza offre un risultamento ancora più certo, allorchè s'invitano i fili metallici intorno una palla di rame, che si riscalda alla fiamma tranquilla d'una lampada ad olio; si misura poscia a quale distanza dall'orlo della palla siasi fusa la cera. Si può anche invece della vernice di cera, attaccare piccoli pezzi di fosforo a ciascun filo, ad un'eguale distanza dalla bolla, e notare in seguito il tempo necessario per riscaldare ciascun metallo al grado che il fosforo esige per prender fuoco. Ma questi metodi non procurano che risultati approssimativi. Despretz tentò misurare esattamente la differenza di facoltà conduttrice del calorico di cui sono dotati alcuni metalli; per pervenirvi egli fece costruire con questi metalli alcuni prismi di uguale grandezza che aveano a distanze determinate degli incavi ch' egli riempiva di mercurio per immergervi le bolle termometriche. Una delle estremità di ciascun prisma veniva riscaldata, sopra una lampada d'Argant, con una tale uniformità, che il termometro più vicino alla estremità riscaldata segnava il medesimo grado in tutti i prismi, e l' applicazione del calore venne continuata finchè si cessava di notare un accresci-

mento di temperatura all'altra estremità: divenne allora possibile valutare la differenza della facoltà conduttrice dietro lo stato differente dei termometri a distanze date dal primo. Per rendere l'effetto della radiazione uniforme in questa esperienza, tutti i prismi erano stati ricoperti di uno strato egualmente denso della stessa vernice. Si trovò a questa maniera che l'ordine nel quale i cinque metalli seguenti dovevano esser distribuiti, relativamente alla loro facoltà conduttrice del calorico, è come segue: rame, ferro, zinco, stagno e piombo. La facoltà conduttrice del rame stava a quella del ferro come 12 : 5. Nel ferro e nello zinco essa risulta all'incirca la medesima; il piombo per altro non ha che la metà di quella del ferro, come pure un quinto di quella del rame.

6. La *malleabilità* e la *tenacità*. Queste proprietà non appartengono a tutti i metalli. Alcuni si rompono sotto il martello e si riducono in polvere; altri sono malleabili fino un certo grado; ma allorchè si continua a batterli si fondono se allora si fanno roventare, si possono battere di nuovo. Si attribuisce questo fenomeno a ciò, che le molecole che trovavansi al punto di essere staccate le une dalle altre, per l'azione del martello, si agglutinano di nuovo per l'influenza del calore rovente. Quando si batte un metallo, esso acquista una maggior densità, si sviluppa del calore, e aumenta il suo peso specifico. Si può, con alcuni metodi, battere un chiodo di ferro in maniera di farlo roventare. Altre volte si classificavano i metalli, dietro la loro malleabilità, in metalli *perfetti*, che si lascinno lavorare, e in *semimetalli*, che si rompono sotto il martello; ma si sono abbandonate queste espressioni sostituendo gli epiteti di *malleabili* e *spezzabili*. I metalli malleabili si fanno osservare per la loro tenacità, la quale fa, che una forza considerabilissima sia necessaria per separare, stirandole in senso inverso, le loro molecole. Riguardo alla tenacità, distribuisconsi coll'ordine seguente: ferro, rame, platino, argento, oro, stagno, zinco e piombo.

7. La *mollezza*. La più parte dei metalli sono molli fino ad un certo punto. Questa proprietà, congiunta alla loro tenacità, spiega

come si pervenga a tirarli in fili. Da essa dipende anche la facoltà di ricevere le impressioni d'altri corpi più duri. Tuttavia sonovi alcune composizioni metalliche che non sono punto inferiori a nessun altro corpo in durezza: tali sono, per esempio, il carburo di ferro (acciaio, ghisa bianca) e il fosfuro di rame.

Le proprietà *chimiche* appartenenti a tutti i metalli sono:

1.° Di potersi combinare coll' ossigeno;

2.° Di potersi combinare coi corpi combustibili non metallici, cioè coi metalloidi;

3.° Di potersi combinare gli uni cogli altri;

4.° Finalmente di non potersi combinare coi corpi ossidati se prima non sono essi medesimi combinati coll' ossigeno. Questa mancanza di affinità fra i metalli e i corpi ossidati è la cagione per cui quando si fondono i metalli in crogiuoli di argilla, con flussi terrosi e col vetro, acquistano una superficie convessa, o si conformano in granaglia allorchè sono in piccole quantità.

Ma prima di trattare profondamente delle proprietà chimiche dei metalli, io debbo esporre i loro nomi e la loro distribuzione.

Allorchè si conobbero i radicali delle terre e degli alcali, si credette dapprima doverli separare dai metalli propriamente detti, perchè sono più leggeri e più combustibili di tutti i corpi conosciuti fino allora. Ma, malgrado i vantaggi che offrirebbe un simile metodo, per la sua comodità, esso non sarebbe naturale applicandolo ai radicali metallici. Non si può dunque ammettere questa divisione che per le differenze caratteristiche dei metalli ossidati, i quali si dividono in alcali, terre e ossidi metallici. Noi ne siamo tanto avvezzi, che il rinunziarvi sarebbe piuttosto portare il disordine nella scienza, che renderne lo studio più facile. Tuttavia essa non è che arbitraria; perciocchè non vi è alcun limite naturale fra queste tre classi di metalli ossidati. Noi vedremo che non può assegnarsi alcuna precisa demarcazione fra le terre e gli alcali; il che appunto fece ad alcuni chimici collocare certe terre nel numero degli alcali. Troveremo del pari, nella serie seguente, che non

v' ha limite alcuno abbastanza determinato nè meno fra le terre e gli ossidi metallici, per esempio fra l' allumina, la zirconia, la silice; l' acido tantalico, l' acido titanico, l' ossido stagnico, l' acido antimonico, o fra l' allumina, la glicina, l' ittria, l' ossido ceroso, l' ossido piombico. Chi già conosce le proprietà di questi corpi, trova che si passa dall' una all' altra classe per gradazioni sì poco sensibili, che non si può scorgere un limite naturale fra esse.

Noi tratteremo dei metalli in due sezioni che comprendono: l'una, *i radicali degli alcali e delle terre;* l'altra *quelli degli ossidi propriamente detti, e degli acidi metalli.*

I primi si distinguono per la loro grande leggierezza. La più parte sono più leggieri o appena più gravi dell' acqua, e talmente combustibili, che la decompongono alla temperatura ordinaria dell'atmosfera. Si danno loro alcuni nomi tratti dai loro ossidi: *potassio, sodio, litio, ammonio, bario, stronzio, calcio, magnesio, alluminio, glicinio, ittrio, zirconio, torio.*

La seconda sezione si suddivide in due classi:

Nella prima classe sono collocati i *metalli elettronegativi*, vale a dire quelli che, combinandosi coll' ossigeno, hanno maggior tendenza a formare acidi che a produrre basi salificabili. Questi sono il *selenio*, l' *arsenico*, il *cromo*, il *molibdeno*, il *tungsteno*, l'*antimonio*, il *telluro*, il *tantalo* e il *titano.*

La seconda classe comprende i *metalli elettropositivi*, che fanno a preferenza l'ufficio di elemento elettropositivo nelle combinazioni saline. Essi sono l' *oro*, il *platino*, l' *osmio*, l' *iridio*, il *rodio*, il *palladio*, l' *argento*, il *mercurio*, l' *urano*, il *rame*, il *bismuto*, lo *stagno*, il *piombo*, il *cadmio*, il *zinco*, il *nichelio*, il *cobalto*, il *ferro*, il *manganese* e il *cerio.*

I metalli compresi in queste due suddivisioni hanno tutti un peso specifico quattro volte almeno superiore a quello dell'acqua. Pochissimi di essi si ossidano, a spese dell' aria o dell' acqua, alla temperatura ordinaria dell'atmosfera. I loro ossidi sono ripristinabili dalla pol-

vere di carbone, mediante una temperatura sufficientemente elevata. Il potassio li ripristina a calore dolcissimo.

Combinazioni dei metalli coll' ossigeno.

Ho già detto precedentemente che i corpi combustibili si combinano coll' ossigeno in proporzioni differenti, e ho profittato di questa occasione per determinare ciò che devesi intendere per gradi differenti di ossidazione e di acidificazione. I metalli si discostano molto gli uni dagli altri, riguardo alla loro affinità per l'ossigeno ; essi ne assorbono quantità differentissime, ed esigono, per combinarsi con esso, temperature differentissime. Alcuni si ossidano mano a mano all'aria libera, anche ad una temperatura assai fredda : tali sono, per esempio, il potassio e il manganese ; altri si ossidano prima di cominciare a roventarsi, come il piombo, lo zinco e lo stagno ; altri ancora, come l'oro, l'argento ed il platino, non possono ossidarsi a spese dell' aria. Ma tutti, eccettuatone un piccolissimo numero, sono ossidabili per via umida col mezzo dell' acido nitrico e dell' acqua regia. Alcuni si ossidano a spese dell' acqua allorchè si versa un acido sopra di essi : tali sono lo zinco e il ferro. Il rodio e l' iridio non sono ossidabili per via umida, ma si ossidano facilissimamente allorchè si riscaldano coll'idrato potassico o col nitro. Il cromo, il tantalo, il titano e il zirconio, nessuno dei quali è ossidabile dall' acqua regia, si disciolgono, per via umida, nell'acido idrofluorico, sia solo o sia coll'intermezzo dell'acido nitrico. Per via secca si ossidano allorchè si fanno fondere col nitro o colla potassa caustica.

Gli ossidi di alcuni metalli vengono decomposti dal calore rovente; l' ossigeno scappa sotto forma di gas e il metallo resta puro. I metalli, che sono in questo caso, chiamansi *metalli nobili*, perchè essi non provano alcuna perdita quando si lavorano al fuoco. Di questo numero sono l'oro, il platino, l'argento e l' iridio. Altri si ossidano ad una certa temperatura, e ad una temperatura più elevata svolgono l'ossigeno, co-

me il palladio, il rodio, il mercurio, il nichelio e il piombo. Dicesi che i metalli nobili possono essere ossidati col mezzo di forti scariche elettriche. Van Marum fece alcune esperienze a tale oggetto colla macchina elettrica di Teyler. Egli trovò che alcuni fili sottilissimi di platino, d'oro, d'argento e di varii altri metalli venivano ridotti in polvere e volatilizzati da scariche elettriche violentissime. La polvere fina che l' aria lascia deporre, venne considerata come un ossido. Quantunque non si possa negare che la polvere metallica non abbia potuto acquistare una temperatura favorevole all'ossidazione, e convertirsi, in questo stato di estrema divisione, in ossido, per altro gli stessi fenomeni accadono quando il metallo, ridotto in polvere dall'elettricità, trovasi immerso nel gas idrogeno. Del resto, l'oro e il platino hanno sì poca affinità per l'ossigeno, ch'essi non si ossidano nemmeno al polo positivo della pila elettrica, e non si disciolgono nel liquore se non a proporzione che sono circondati da un liquido contenente acido idroclorico.

Un metallo combinato coll'ossigeno ha perduto lo splendore metallico. Esso è convertito in un corpo terroso, bianco, o talvolta colorito. In questo stato rassomiglia a una terra; perciò gli antichi chimici chiamavano questi metalli, così ossidati, *calci metalliche*, quasi per una sorta di presentimento sulla identità di composizione fra le terre e gli ossidi metallici.

Sonovi alcuni metalli di cui non conosciamo che un solo grado di ossidazione; ma la più parte ne hanno due, e alcuni ancor più. Talvolta tutti i gradi di ossidazione sono suscettibili di combinarsi cogli acidi, e formare alcuni sali. Ciò avviene, per esempio, al ferro e allo stagno. Sovente non v'ha che il minor grado di ossidazione che posseda questa proprietà, e gli altri possono combinarsi colle basi salificabili; il cromo e l' antimonio sono in tal caso. Finalmente, in alcuni, tutti i gradi di ossidificazione del metallo hanno i caratteri degli acidi: l'arsenico ne fornisce un esempio.

Gli ossidi metallici si combinano insieme. Le combinazioni degli ossidi elettropositivi o delle ossibasi, cogli ossidi elettro negativi, o gli

ossiacidi, costituiscono gli *ossisali*, di cui darò la descrizione minuta trattando di tutti i sali. Ma alcuni ossidi che sono manifestamente tutti e due elettropositivi, possono del pari combinarsi, come, per esempio, l'ossido piombico colla calce, l'ossido rameico colla potassa, mediante la fusione, ec. Noi non comprendiamo queste combinazioni nel numero dei sali propriamente detti, quantunque la loro esistenza dipenda dalla medesima opposizione, soltanto più debole. Io descriverò quelle combinazioni soltanto che si conoscono, trattando di quella dei loro elementi, di cui avrò occasione di parlare in ultimo luogo.

L'acqua si combina parimenti cogli ossidi metallici. Queste combinazioni portano il nome di *idrati*. Siccome il più di sovente si adoprano molte delle più forti basi allo stato d'idrato, io non descriverò gli idrati tra i sali, ma piuttosto dietro le basi medesime. L'acqua è ritenuta con una tal forza dalle più forti basi salificabili ch'essa non se ne separa nè meno per l'azione del fuoco. Altre la lasciano scappare ad un calore mediocre, ed alcune anche la perdono quando si fanno bollire nell'acqua. Molte ancora non si combinano punto coll'acqua. Gli idrati si uniscono assai più con altri corpi di quello che le basi salificabili anidre. Ordinariamente l'acqua si combina cogli ossidi in una tale proporzione che ambidue contengono una eguale quantità di ossigeno: tuttavia si incontrano anche, benchè più di rado, altre proporzioni.

Allorchè si spoglia un ossido metallico del suo ossigeno, e si riduce allo stato metallico, si dice che lo si *ripristina*, e l'operazione stessa porta il nome di *ripristinazione*. Si può eseguire questa operazione in più maniere differenti. I metalli nobili si ripristinano quando si riscaldano i loro ossidi fino al rosso: l'ossigeno s'invola allora sotto forma di gas. Al contrario gli ossidi degli altri metalli abbisognano che si aggiunga un corpo la cui affinità per l'ossigeno sia superiore alla loro. Ecco perchè si uniscono con polvere di carbone, e si espone il miscuglio al calore necessario per fondere il metallo: il carbone s'impadronisce dell'ossigeno e dell'ossido, e produce un ossido carbonico, che scappa sotto forma gasosa. Si opera ordinariamente questa ripristinazione in orogiuoli di terra refrattaria

(crogiuoli di Hesse), rovesciati l'uno sull'altro e insieme lutati con un miscuglio di argilla refrattaria calcinata e non calcinata. Talvolta si pone nel crogiuolo un carbone che ne lo riempie, e nel quale si è scavato un buco per introdurvi la massa che vuolsi ripristinare, e dopo introdotta se ne chiude il buco con un turacciolo di carbone. In altre circostanze si guernisce l'interno del crogiuolo di un grosso strato, di un miscuglio argilla, sabbia e polvere di carbone; di questo è ciò che chiamasi la *carbonatura* di un crogiuolo. È importante in tal caso aggiungere un flusso di cui si copre l'ossido e la polvere di carbone nel crogiuolo. Adoprasi per flusso un vetro puro, scevro di metallo, solo e mescolato con spatofluore. Il borace può egualmente adoprarsi all'oggetto. Questa massa ordinariamente si fonde prima che cominci la ripristinazione, di maniera che le molecole metalliche trovansi circondate e ricoperte da essa al momento che si ripristinano. Il movimento che i gas che si svolgono nel tempo dell'operazione imprimono al flusso, fa che queste molecole s'incontrino, e si riuniscano in grano più grosso, che il vetro liquido guarentisce dall'azione dell'aria introdottasi pei pori del crogiuolo. Senza un simile flusso si troverebbero i grani metallici dispersi e sovente appannati alla superficie. Quando si trae il crogiuolo dal fuoco si accostuma di imprimergli uno o due piccoli colpi, affinchè i grani metallici che potrebbero essere sparsi nel flusso, si riuniscano insieme. Alcuni metalli esigono un fortissimo calore per essere ripristinati e fusi, e la più partesi ripristinano molto tempo prima di entrare in fusione. Il bottone metallico che si ottiene, chiamavasi *regolo* dagli antichi chimici, e l'espressione *regolino* volea dire metallico. È raro che, quando s'impiega nelle ripristinazioni la polvere di carbone, il metallo risulti puro; frequentemente esso contiene carbonio, silicio, od anche boro, se si è adoperato il borace. Se si vuole averlo quanto puro è possibile, non bisogna impiegare che la quantità di carbone rigorosamente necessaria per ripristinarlo, od anche un poco meno. Se si conosce la proporzione di ossigeno che contiene l'ossido, essa serve a determinare quella del carbone

che si deve impiegare: 100 parti di ossigeno ne esigono 75,33 di carbone per produrre il gas ossido carbonico. Tuttavia non si deve perder di vista, a tal proposito, che si forma una certa quantità di acido carbonico nel primo momento dell'azione del calore, e che i metalli che hanno poca affinità per l'ossigeno producono molto acido carbonico, di maniera che essi abbisognano di una minor quantità di carbone per ripristinarsi. La ripristinazione, si opera comunemente in un fornello, destinato a questo uso, chiamato fucina, nel quale il calore è accresciuto dall'azione d'un mantice. Il carbone di legna produce meno calore del carbon fossile, e il più forte calore è quello che si produce col carbon fossile calcinato (Cook), in una fucina in cui la canna del mantice è divisa in quattro piccoli tubi, distribuiti ai quattro angoli del fornello. Si erigono in tal caso crogiuoli di un'argilla la più refrattaria; poichè ordinariamente quelli di Hess non tardano a fondersi.

Si può anche nell'operazione della ripristinazione, sostituire al carbone un metallo la cui affinità per l'ossigeno sia superiore a quella del metallo che vuolsi ripristinare; ma in tal caso il metallo ripristinato contiene sempre una certa quantità del metallo adopratosi per operare la ripristinazione. Il metallo che meglio conviene a questo genere di ripristinazione, è il potassio, il quale si separa poi col mezzo dell'acqua, che lo ossida e lo discioglie lasciando il metallo ripristinato sotto forma di una massa porosa od anche allo stato polveroso.

Accade talvolta che un metallo il quale, a basse temperature, ha meno affinità per l'ossigeno di quello che un altro, sorpassi al contrario questo nella sua affinità ad una temperatura più elevata. Ciò avviene allorquando il secondo metallo è volatile ad un'alta temperatura. Così l'ossido ferroso è ripristinato dal potassio ad un calore debolissimo, mentre la potassa è ripristinata dal ferro al calore necessario per liquefare la ghisa, circostanza nella quale il potassio reso libero si volatilizza e si sublima.

Adoprasi sovente il gas idrogeno per la ripristinazione degli ossidi metallici. Questa sorta di ripristinazione si opera facilissimamente

riscaldando fortemente l'ossido in un tubo di porcellana, mentre si fa giungere il gas idrogeno in esso dopo averlo fatto attraversare un tubo pieno di piccoli pezzi di cloruro calcico fuso. Si chiude l'estremità opposta del tubo di porcellana con un turacciolo di sovero guernito di un piccolo tubo di vetro ristretto che dà passagio al gas. Finchè si depone umidità in questo tubo, l'ossido non è peranco ripristinato; ma tostochè diviene secco nell'interno, si toglie il fuoco e si fa passare del gas idrogeno nel tubo finchè il tutto sia divenuto freddo. Tuttavia è raro che si ottenga a questa maniera un calore bastante a fondere il metallo. Tutti i metalli, la cui affinità per l'ossigeno è minore di quella del ferro, vengono ripristinati dall'idrogeno; lo stesso ossido ferrico viene ripristinato; ma gli ossidi di zinco, di cerio, di titano, di manganese, di tantalo e di cromo non lo sono.

La più parte dei metalli ripristinabili dall'idrogeno, sono anche suscettibili di essere ripristinati colla distillazione secca del loro ossalato, dalla quale operazione si svolge gas acido carbonico, con o senza vapori acquosi, e rimane per residuo il metallo sotto forma di polvere

Gli ossidi metallici possono del pari essere ripristinati in differenti maniere senza il concorso del fuoco. Così, allorchè s'immerge nella soluzione di un sale metallico un altro metallo, avente più affinità coll'ossigeno di quello che è disciolto, questo si precipita allo stato metallico. Un leggiero eccesso di acido accelera singolarmente questa operazione. Peraltro i metalli che hanno più affinità per l'ossigeno che non ne ha l'idrogeno, non possono venire ripristinati a questa maniera, senonchè per l'aggiunta d'una certa quantità di potassio o di sodio. Noi ci serviamo ordinariamente del ferro o dello zinco per operare le ripristinazioni, poichè questi fra i metalli comuni sono quelli che hanno la maggiore affinità per l'ossigeno e per gli acidi. Ma i metalli, in generale, possono ripristinarsi reciprocamente, come lo dimostra la serie seguente, nella quale ciascuno è ripristinabile da quello che gli succede: oro, argento, mercurio, bismuto, rame, stagno, zinco.

La più parte dei metalli nobili sono ripristinati dai sali ferrosi e stagnosi; questi ultimi si convertono in sali ferrici o stagnici a spese dell'ossigeno e dell'acido del metallo nobile, che perciò si precipita allo stato di polvere metallica. I sali ferrosi hanno sui sali stagnosi il vantaggio, che l'ossido ferrico prodotto resta disciolto nell'acido, col quale il metallo ripristinato trovavasi in combinazione; di maniera che il precipitato è il metallo puro, mentre l'ossido stagnico, che è poco solubile negli acidi, si precipita sovente col metallo ripristinato. Accade frequentemente che alcuni metalli difficili a ripristinare dalle loro dissoluzioni negli acidi, sono, al contrario, facilissimi a trarneli dalle loro dissoluzioni negli alcali: ciò avvien, per esempio, al tungsteno ed allo stagno. Ma a tale oggetto bisogna che il metallo precipitante possa allo stato di ossido disciogliersi nell'alcali.

Allorchè un metallo si precipita sopra un altro, quello si estende sopra di questo sotto forma d'uno strato sottile, e al medesimo istante comincia, fra i due metalli, una azione elettrica, nella quale quello che ripristina è sempre allo stato positivo, e quello che trovasi ripristinato allo stato negativo. Il ripristinato continua allora ad accumularsi di più in più sull'altro, sia in fiocchi leggeri, sia in gruppi dendritici di cristalli, mentre il ripristinante si discioglie in altri punti. Questo fenomeno promosse poco fa la questione di sapere se le affinità chimiche e l'elettricità fossero identiche, tanto più ch'esaminando le cose più da vicino, è stato riconosciuto che le affinità chimiche non si esercitano mai senza che l'equilibrio dell'elettricità ne sia alterato. Ho già detto che la scarica della pila elettrica esercita un'azione di ripristinazione sui corpi disciolti nell'acqua attraverso la quale si opera la scarica: ora, noi profittiamo sovente di questa forza per ripristinare alcuni metalli. Noi non conosciamo peranche affinità che non venga dall'elettricità superata, quantunque i gradi elevati di affinità esigano un'azione più energica per parte dell'elettricità stessa. Più un corpo ha affinità per lo ossigeno, e più occorre che la sua dissoluzione sia concentrata, senza di che la forza della scarica elettrica si perde per effetto della decomposi-

zione dell' acqua. Così, per esempio, la potassa umettata è decomposta dall' elettricità, mentre non lo è la sua dissoluzione diluita. L'allumina, l'acido silicico, l'ossido cerico e varj altri non possono essere ripristinati dalla pila elettrica, perchè sono assolutamente insolubili nell'acqua; e allorchè sono disciolti negli acidi o in un alcali, la pila esercita la sua azione sul dissolvente e sulla combinazione salina. Quanto meno un corpo è solubile nell'acqua, come sono, per esempio, le terre alcaline, tanto più intensa deve essere la scarica elettrica; vale a dire il numero delle copie componenti la pila deve essere tanto più considerabile, perchè essa non agisce sul corpo disciolto che per un eccesso di quella scarica che è impiegata alla decomposizione dell' acqua. La più parte dei metalli propriamente detti sono ripristinati facilissimamente anche da pile elettriche deboli, e il metallo ripristinato prende la forma di cristalli, che sono tanto più regolari, quanto più la ripristinazione si opera lentamente.

Finalmente alcuni metalli nobili vengono anche ripristinati dalla luce solare. In un fiasco di vetro contenente una soluzione neutra di oro, esposto ai raggi del sole, la superficie ed il lato rivolto verso la luce si coprono internamente d'una pellicola d' oro la cui grossezza aumenta di più in più. Io ho già parlato di questa proprietà che ha la luce, e proposta la conghiettura ch'essa forse dipenda da un'azione elettrica, giacchè l' elettricità e la luce vanno dapertutto insieme.

Allorchè i metalli si ossidano, essi combinansi più o meno intimamente coll' ossigeno, il che cagiona un' elevazione più o meno considerabile di temperatura. Quanto è men grande l' affinità d' un corpo per l' ossigeno, tanto meno calorico si svolge per la sua combinazione con esso; di maniera che quando un altro corpo gli toglie l'ossigeno, per effetto di un' affinità più possente, questo trova ancora una certa quantità di calorico da sviluppare. Il nitrogeno è forse il corpo che ha meno affinità per l' ossigeno, per cui lo assorbe con pressochè tutto il suo calorico; quindi tutti i corpi che bruciano a spese del nitro fuso, producono altrettanto calore che produrrebbero nel gas ossige-

Al contrario, il potassio è il corpo che ha la maggior affinità per l' ossigeno; in maniera che esso si ossida a spese della più parte dei corpi ossidati, producendo uno sviluppo di calore che cagiona talvolta i fenomeni della più viva combustione. La quantità di ossigeno che fa passare un metallo dal suo primo al suo secondo grado di ossidazione, non ha ordinariamente perduto tanto calorico quanto quella contenuta nel primo grado di ossidazioue. Da ciò nasce che il potassio si converte in potassa con isviluppo di luce, a spese, per esempio, degli ossidi ferrico e manganico; mentre, al contrario, esso ripristina gli ossidi ferroso e manganoso senza roventarsi.

La differenza di affinità colla quale i metalli ritengono le diverse proporzioni di ossigeno che costituiscono i loro differenti gradi di ossidazione, non venue per anco studiata in maniera speciale. Tutto quello che c' insegna l' esperienza si è, che l' affinità più energica fra gli elementi non agisce nè al massimo nè al minimo di ossidazione. I sottossidi convertonsi per la più parte, alla menoma occasione, in metallo e in ossido d' un grado superiore. I surossidi ed alcuni ossidi si riducono ugualmente, con molta facilità, in ossigeno e in ossido d'un grado inferiore. È adunque all' incirca nel mezzo che l' affinità spiega la maggior energia.

Siccome l'ossidazione dei metalli fu, a parlar propriamente, il primo fenomeno che diede origine alla nuova teoria della combustione, io passo a notare brevemente i principali cangiamenti cui soggiacque questa teoria. Nell' anno 1630, Giovanni Rey, medico del Perigord, osservò che il piombo e lo stagno aumentano di peso quando si calcinano, e attribuì quest'aumento all' aria che assorbono (1). L' inglese Roberto Hooke pubblicò poi, nel 1665, in un libro intitolato *Micrographia*, la spiegazione seguente della combustione: « L'aria nella quale noi viviamo è il dissolvente di tutti i corpi combustibili. Questa dissoluzione

(1) Essai sur la recherche da la cause par laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids quand on les calcinent. Bazas, 1630.

(la combustione) non accade senon dopo che i corpi son riscaldati, e l'effetto della dissoluzione determina l'elevazione di temperatura che noi chiamiamo fuoco. La dissoluzione del corpo combustibile è il risultato d'una sostanza inerente che trovasi mescolata all'aria. Questa sostanza somiglia a quella ch'è fissata nel nitro, ma non è la stessa. Una parte del corpo combustibile si converte in aria e si volatilizza; ma un'altra porzione si combina coll'aria, e forma un coagolo od un precipitato di cui alcune parti sono si leggiere che l'aria le trascina, mentre altre son più grossolane e rimangono». Si vede che Hooke ha parlato della combustione delle materie ordinarie che ci riscaldano, e ch'egli se n'era fatta un'idea più esatta che non si fecero molti scrittori dopo di lui. Il suo compatriotta e contemporaneo, Giovanni Mayow, scrisse, nel 1674 (1), sull'accrescimento di peso dell'antimonio e del piombo per la calcinazione. Mayow attribuiva parimente questo fenomeno alla combinazione, coi metalli, d'un principio costituente l'aria, cui egli dava il nome di *spirito nitro-aereo*, e ch'egli credeva comportarsi alla stessa maniera cogli altri metalli. Le sue idee erano per altro confuse e mistiche. Roberto Boyle cercò nel tempo stesso di provare che l'aumento di peso proviene dalla fissazione del fuoco che si combina col corpo bruciato (2). Verso il 1700, Becher, chimico tedesco, cominciò a far derivare il fenomeno della combustione da una terra volatile o da un solfo che si dissipava, e ch'egli chiamava *terra secunda*, *inflammabilis*, *pinguis*, *sulphurea*, ammettendo ch'essa esista in tutti i corpi combustibili (3). Il suo discepolo Giorgio Ernesto Stahl, diede maggiore estensione a quest'idea, e impose alla *sostanza* di Becher il nome di *flogisto (combustibile)*. Trascurando egli l'aumento di peso dei corpi bruciati, ch'era stato il principale oggetto delle ricerche dei fisici inglesi, egli dichiarò tutti i corpi composti di flogisto e d'un radicale incombustibile particolare. Così, per esempio, il solfo era

(1) Tractatus quinque medico-physici. Oxford, 1669 e 1674

(2) Boyle 's works. vol. III, pag. 40.

(3) Becher, physica subterranea. Lips. 1703.

composto, secondo lui, di flogisto e di acido solforico, e il ferro di flogisto e di ossido ferrico. Il fenomeno del fuoco dipende in questa teoria dallo sviluppo del flogisto che lascia il radicale incombustibile. La ripristinazione d'un ossido metallico, col mezzo d'un altro metallo o d' un corpo combustibile, risulta perchè il flogisto passa dal corpo che opera la ripristinazione a quello che n' è ripristinato. Da ciò ne vennero le espressioni di *flogisticato* e *deflogisticato*, di cui si servivano gli antichi chimici, la prima delle quali significava ripristinare, la seconda ossidare. Del resto, Stahl considerava il flogisto come una terra, e lo supponeva pesante (1).

L' ipotesi del flogisto permetteva spiegare i fenomeni della combustione con qualche verisimiglianza. Stahl fu in tal guisa il creatore d' una teoria chimica che si mantenne per più d'un mezzo secolo, e che al momento della sua caduta trovò ardenti difensori fra i chimici principali di quel tempo. Frattanto lo si fece soggiacere ad alcune restrizioni, e si finì col considerare il flogisto come la materia fondamentale del fuoco. Un antico chimico della Svezia, Wallerius, sostenne questa dottrina (2). Macquer credeva il flogisto identico colla materia della luce, perchè l' acido nitrico, l' ossido aurico e l' ossido argentico sono ripristinati dalla luce del sole (3). La teoria di Stahl soggiacque in oltre a molte altre modificazioni, tra le quali se ne trovano anche di assurde che non meritano di venir riferite. Mentre essa diffondevasi in tutta l' Europa, e imprimeva alla chimica una direzione scientifica, un chimico scozzese, Giuseppe Black, era condotto a nuovi principj da ricerche molto sagaci sul calore. Egli avea già scoperto l' acido carbonico, al principio dell' anno 1750, e fece conoscere la differenza ch'esiste fra gli alcali caustici e gli alcali dolci, sotto il qual nome distinguevansi allora i carbonati. Le sue sperienze

(1) Stahl, Chimica rationalis, o Introduzione fondamentale alla Chimica. Leipzick, 1720.

(2) De materiali differentia luminis et ignis: in Disp. acad., fasc. 1, num. VIII. Holmiae et Lipsiae, 1780.

(3) Dictionnaire de chimie, per Macquer.

l' avevano ugualmente condotto a ricercar la cagione delle differenti forme di aggregazioue dei corpi. A quest' occasione egli sviluppò la teorica del calor libero e combinato, che ho già riferita, e che quasi interamente è opera sua. Nell' anno 1763, egli lesse il suo importante lavoro dinanzi una compagnia di dotti, e la di lui teoria venne di poi confermata ed estesa ogni anno dai lavori per lui unitamente a Watt eseguiti. L'esperienze di Blak avevano fatto vedere come un gas che si condensa svolge del calore; di maniera che egli avea mostrata una delle verità ch'erano necessarie per ispiegare la combustione. Il suo carattere tranquillo e modesto lo ritenne in una sfera ristretta. Le sue scoperte non si sparsero che ben tardi, perch' egli si contentò di esporle per la più parte nelle sue lezioni, e nelle sue conversaz'oni coi dotti che lo visitavano. Le copie dei manoscritti dai suoi allievi si vendevano molto care in diversi paesi; il che portò un gran numero di dotti, d'altronde raccomandabili pel loro merito, ad attribuirsi molte scoperte delle quali essi attignevano il germe in questi manoscritti, e ciò riescì loro per qualche tempo (1). Dal canto proprio, l'inglese Crawford avea fatto una moltitudine di esperienze assai interessanti sulla differenza ch' esiste fra i corpi riguardo al calore specifico, ed egli credeva esserc pervenuto a dimostrare coi suoi saggi, che la combustione consiste in una combinazione del flogisto coll' aria, il che doveva diminuire il calore proprio di essa. La combustione doveva anche, secondo lui, render libero più o meno il calore, secondo che il corpo che bruciava aveva più o meno flogisto da comunicare (2). Fino dal 1774, Bayen, chimico francese, aveva osservato che la teoria di Stahl non potevasi applicare al mercurio, la cui calce si ripristina senza aggiunta di flogisto, e che la conversione di questo metallo in calce non dipendeva da una perdita di flogisto, ma dalla combinazione del mercurio coll' aria,

(1) Cours sur les élémens de Chimie du D.r Josephe Black, publié par le D.r Jean Robison.

(2) Adair Crawfords. Experiments, and observations on animal heat. London, 1788.

il cui peso, aggiunto al proprio, era la cagione dell' aumento di peso che acquistava nella calcinazione (1). L' esperienze di Bayen scortarono in tale proposito l' attenzione di Lavoisier, che nel medesimo anno fece le sue prime ricerche all' oggetto di dimostrare l' assorbimento dell' aria nella calcinazione. Lavoisier fece fondere lo stagno in un grande matraccio di vetro, chiuso ermeticamente, e il cui peso era stato prima determinato, nonchè quello del metallo; allorchè dopo tre ore lo stagno si ricoperse d' uno strato denso di cenere metallica, egli lasciò raffreddar l' apparecchio e lo pesò: il suo peso era lo stesso di prima; ma allorchè lo aprì, l'aria vi si precipitò, e il matraccio divenne dieci grani più pesante di prima. All' incirca verso l' epoca stessa, Priestley, in Inghilterra, e Scheele, in Isvezia, avevano scoperto l' ossigeno. Scheele dimostrò la composizione dell' aria con una serie di eccellenti ricerche, e fece vedere la differenza ch' esiste fra i gas nitrogeno, ossigeno e acido carbonico. Egli chiamò il primo *aria mefitica*, il secondo *aria vitale*, e il terzo *acido aereo*. Nel 1777, pubblicò, a Leipzick, in lingua tedesca, il suo eccellente trattato del fuoco e dell' aria, nel quale tutte le sue esperienze erano descritte. Tentò anche dare una teoria sulla combustione. Egli aveva riconosciuto con esperienze, che il fosforo che brucia nel gas ossigeno assorbe questo gas completamente; in guisa che il vase in cui si opera la combustione rimane vuoto, e quando lo si apre capovolto sotto acqua, si riempie di essa. Il gas che disparve così, fu creduto da Scheele che fossesi combinato col flogisto, e dissipato sotto forma di luce e di calore; di maniera che egli ammetteva che il fenomeno del fuoco dipendesse da una combinazione del flogisto col gas ossigeno, il quale producesse luce o soltanto calore, secondo ch' era più o meno considerabile la quantità del flogisto. Ma in tutte le sue sperienze, Scheele aveva trascurato di pesare i corpi

(1) Journal de physique, 1774, pag. 288-294.

bruciati, che se pesati gli avesse egli avrebbe certamente trovata la teoria della ossidazione. Nell'anno medesimo Lavoisier provò che la combustione consiste in un assorbimento di gas ossigeno, e che l'accrescimento del peso riconosciuto nel corpo che soggiacque alla combustione, corrisponde al peso dell'ossigeno assorbito (1). L'anno seguente, egli dimostrò che l'ossigeno entra nella composizione di tutti gli acidi; il che lo determinò a impor loro il nome sotto cui si conoscono anche oggidì. Dopo ciò egli sostituì alla denominazione di aria vitale quella di gas ossigeno. Il vasto genio di Lavoisier impresse una direzione del tutto nuova alla chimica. Nel 1789 comparve il suo trattato elementare, nel quale la nuova teoria trovavasi esposta nel suo eccellente complesso. L'incertezza in cui erasi riguardo all'origine della luce nella combustione, fu una delle circostanze per cui la teoria dell'ossidazione incontrò per molto tempo avversarj. Alcuni proposero una sorta di termine medio, e, ammettendo questa teorica, considerarono la luce come un elemento dei corpi combustibili, che, nella combustione, si combina col calorico del gas ossigeno, e s'invola sotto forma di fuoco. Altri, che non volevano ammettere l'ossidazione, sostennero che il flogisto ha un peso negativo, cioè a dire ch'esso tende ad allontanarsi dal centro della terra; di maniera che esso rende più leggieri i corpi co'quali combinasi, e quando si separa da essi li lascia col primitivo lor peso. Io dirò in appresso come si spiegano questi fenomeni dietro i principj della dottrina elettrochimica.

Combinazioni dei metalli col solfo.

I metalli si combinano facilmente col solfo. L'atto pel quale questa combinazione si opera, rassomiglia molto a quello dell'ossidazione. Le combinazioni del solfo coi metalli elettropositivi so-

(1) Memoires de l'Academie de Sciences, 1777, pag. 592.

no chiamate *solfuri o solfobasi*; quelle, al contrario, coi metalli elettronegativi prendono il nome di *solfidi*, come ho già detto parlando del solfo, sia quando la loro composizione è proporzionale a quella d'un ossacido del metallo, sia quando possono unirsi colle solfobasi. Un solfuro metallico, ugualmente che un ossido metallico, ha perduto le proprietà caratteristiche del metallo che ne forma la base; ma esso distinguesi da un ossido metallico nell' essere conduttore dell' elettricità.

Si possono classificare i solfuri metallici, dietro i loro caratteri esterni, in due generi. Gli uni sono opachi, e d'uno splendore che non permette di non riconoscere un solo istante la loro natura metallica. Di questo numero sono i solfuri di ferro e di piombo; gli altri, al contrario, non hanno splendore metallico, e sono ordinariamente più o meno translucidi, come quelli dello zinco e del mercurio. Accade talvolta che uno dei gradi di solforazione d' un metallo appartiene al primo di questi due generi, un altro al secondo. Quest' è ciò che incontrasi, per esempio, nei solfuri di stagno. Alcuni mineralogisti proposero chiamare la prima classe *piriti*, e *blende* la seconda, giacchè il solfuro naturale che ha uno splendore metallico, chiamasi ordinariamente pirite o pirite di ferro; mentre il solfuro di zinco, ch' è trasparente, ricevette il nome di blenda. Ma questa divisione non è generalmente ammessa.

La combinazione dei metalli col solfo produce il più delle volte uno sviluppo di luce. Allorchè si mesce un metallo polverizzato col solfo, e si riscalda il miscuglio fino ad una certa temperatura, esso diviene rosso al momento in cui la combinazione si opera. Se, per esempio, si fa cadere un miscuglio di tre parti di limatura di rame e una parte di solfo polverizzato in un tubo di vetro saldato ad una delle sue estremità, o in un piccolo matraccio di vetro, e si riscaldi sopra la fiamma di una candela, il solfo comincia a fondersi, e dopo alcuni minuti la massa diviene incandescente. Se si fa riscaldare il solfo in un matraccio di vetro, sulla fiamma d' una

lampada a spirito di vino, finchè il matraccio sia riempiuto di vapori gialli di solfo, e poi vi s'introduca qualche foglia sottilissima di rame battuto, questa si accende e brucia con molto splendore. Il solfo gasoso è assorbito, e il risultato della combustione è un solfuro di rame. Alcuni metalli bruciano ugualmente con luce nel gas solfido idrico, ad un'alta temperatura; si forma un solfuro metallico e rimane del gas idrogeno puro. Quest'esperienza riesce principalmente col potassio. Diversi metalli che hanno una debole affinità pel solfo, come il platino, il palladio e il rodio, non lasciano svolger luce finchè il miscuglio trovasi a contatto coll'aria; ma allorchè si riscalda nel voto, divien rosso, secondo Edmond Davy, al momento in cui si effettua la combinazione.

La più parte dei metalli si combinano direttamente col solfo; ma questa combinazione immediata non potrebbesi per alcuni effettuare, come lo zinco e l'oro, per esempio. Si possono anche produrre quasi tutti i solfuri, mescendo il metallo ossidato con quantità sufficiente di solfo, e riscaldando ogni cosa in una storta; formasi dell'acido solforoso, che scappa sotto forma di gas, e rimane il solfuro metallico. Allorchè si opera sugli alcali e sulle terre alcaline, il solfo passa allo stato di acido solforico, si ottiene un miscuglio di solfuro metallico e di solfato. Alcuni metalli, come il manganese, il cobalto e lo zinco, danno alcune combinazioni in proporzioni determinate di ossido e di solfuro metallici. Si perviene senza difficoltà a combinare col solfo i metalli meno capaci di combinarsi con esso, mescendo i loro ossidi col carbonato potassico o sodico o col solfo e facendo riscaldare dolcemente il miscuglio in un crogiuolo di porcellana finchè il solfo siasi combinato colla massa, la quale si fonde senza ebollizione; allora si copre il crogiuolo, e si fa riscaldare gradatamente per mezz'ora fino al rosso incandescente, dopo ciò lasciasi raffreddare la massa, e si stempera nell'acqua, la quale lascia, in generale, il solfuro metallico sotto forma d'una polvere cristallina brillante. Ecco quanto accade in questa operazione; il radicale dell'alcali convertesi in un solfuro fusibilissimo, soprassaturato di

solfo, che il solfuro non lascia svolgere al color rosso: quando riscaldasi l'ossido in questo solfuro metallico, una parte del solfuro convertesi in solfato alcalino, a spese dell' ossido, mentre il metallo dell' ossido si combina con una porzione del solfo in eccesso nel solfuro metallico alcalino. In tale maniera ottengonsi i solfuri di cromo, di cerio, di urano e di alcuni altri metalli, che non si combinano col solfo, quando si fanno riscaldare i loro ossidi con questa sola sostanza. La maggior parte dei solfuri metallici elettronegativi sono disciolti dal solfuro metallico alcalino, e si disciolgono in seguito nell'acqua con esso: il che fa che questo metodo non convenga per ottenerli allo stato d'isolamento. Un altro metodo per convertire gli ossidi metallici in solfuri, consiste a riscaldarli nei vapori di solfido carbonico (vedete più lungi la preparazione del solfuro di tantalo). Si può anche ripristinare un solfato metallico col mezzo del carbone; ma questo metodo non riesce coi sali di basi deboli.

Si ottengono i solfuri metallici per via umida, precipitando le dissoluzioni metalliche col gas solfido idrico e col solfoidrato potassico, ed è facile procacciarsi così alcuni gradi di solforazione che non si potrebbero produrre per via secca. In fatto, come i metalli si combinano coll'ossigeno in molte proporzioni, sonovi ancor molti gradi di solforazione; e i metalli seguono, a questo riguardo, le stesse leggi, conservano d'ordinario gli stessi multipli e le stesse proporzioni che nell' ossidazione. In generale, si possono produrre, per via umida, tanti gradi di solforazione d' un metallo quanti sono gli ossidi, decomponendo questi ultimi col gas solfido idrico: l'idrogeno si combina coll'ossigeno dell'ossido e produce dell'acqua, mentre il solfo si unisce al metallo. Col mezzo dei diversi gradi di solforazione del potassio, molti metalli possono essere ottenuti a gradi di solforazione ancor più elevati, come mostrerò all'articolo dei solfuri di potassio. D'ordinario ciascun metallo non ha che un sol grado di solforazione che sopporti il color rosso, in un apparecchio distillatorio, senza perdere solfo; e questo grado corrisponde pei metalli elettropositivi al grado di ossidazione che costituisce la più

forte base. Allorchè si combina questo solfuro metallico coll'ossigeno, fino a che ne sia saturato abbastanza perchè il solfo ritrovisi convertito in acido solforico, ne risulta un solfato neutro. Quando questo solfuro metallico appartiene alla classe di quelli che possono decomporre l'acqua, e si tratta con l'acido solforico o coll'acido idroclorico allungato, svolgesi alquanto gas solfido idrico, senza che si separi nè solfo, nè idrogeno in eccesso. I gradi superiori di solforazione non si comportano nella medesima guisa; se ne separa il solfo, o non sono attaccati dall'acido. In ogni solfuro metallico, il metallo è combinato con una quantità di solfo doppia di quella dell'ossigeno, che contiene l'ossido corrispondente. Questo permette calcolare la composizione del solfuro dietro quella dell'ossido e reciprocamente. Talvolta il solfuro metallico è suscettibile di essere fuso in tutte le proporzioni col metallo puro; ma questo caso è raro. Ciò che ho detto delle combinazioni degli ossidi tra loro, si applica anche a quelle dei solfuri gli uni cogli altri. I solfuri si uniscono coi solfidi, producendo sali particolari che noi chiamiam *Solfosali*, e ch'io descriverò tra i sali. Ma le solfobasi contraggono anche, le une colle altre, combinazioni diverse: non vi ha che un piccolo numero di queste ultime che sieno state studiate.

Un solfuro metallico può ripristinarsi nella medesima guisa che un ossido metallico, quando si mesce e riscaldasi in seguito con un altro metallo che ha maggior affinità per lo solfo. Molti solfuri metallici sono ripristinati dal gas idrogeno, quando si segue lo stesso metodo che ho indicato trattando della ripristinazione degli ossidi; si forma un gas solfido idrico il quale si svolge, ed il metallo resta puro. Però questa ripristinazione riesce sovra un numero ben meno grande di solfuri metallici che di ossidi. Dietro le investigazioni di Rose, non è più possibile ripristinare il solfuro rameoso col mezzo dell'idrogeno, e nessuno dei metalli che sorpassano il rame in affinità cede il suo solfo all'idrogeno.

La maniera più ordinaria di operare la ripristinazione di un solfuro consiste a convertirlo da principio in ossido, ed in seguito ripristinare l'ossido; questo metodo è bene più facile; l'operazione che consiste a

trasformare un solfuro in ossido, riccvette il nome di *arrostimento*. Si polverizza il solfuro; poi si riscalda lentamente all'aria, rimescendolo sovente. Si deve guardarsi di farlo fondere, e, s'entra in fusione, ritrarne la porzione fusa, per polverizzarla di nuovo; la maggior parte del solfo si dissipa allo stato di acido solforoso, e il metallo resta ossidato al massimo. Non si dovrebbe aspettarsi che il metallo potesse pervenire al più alto grado d'ossidazione esistendoci il solfo; ma noi vedremo più lungi che ciò è precisamente quello che accade, quando i corpi combustibili composti sono esposti al fuoco. D'ordinario, durante l'arrostimento, una parte del solfo convertesi in acido, che l'ossido ritiene, ma che si può in seguito scacciare, se l'ossido è una base debole, aumentando il calore.

Berthier ha indicato, per la ripristinazione dei solfuri metallici, un metodo del tutto particolare, che è applicabile anche in grande; consiste esso a far fondere il solfuro con un alcali o con una terra alcalina. L'azione del solfo su quest'ossibase è tale, che formasi solfato alcalino con una combinazione doppia di solfuro metallico e di solfuro di metallo alcalino, che fondonsi tutti due nell'alcali messo in eccesso. Una quantità considerabile del metallo, che ha abbandonato il suo solfo a queste combinazioni, si trova ripristinata. Se si arrostono in seguito le combinazioni solforate fuse, il solfo del solfuro metallico si ossida in principio e trasformasi in acido solforico, il quale satura l'alcali eccedente, e lo converte in solfato, di maniera che il resto del metallo trovasi ripristinato. Quando si tratta di metalli dotati di affinità deboli, si può servirsi di carbonati alcalini; ma per quelli le cui affinità sono forti, per esempio, per la ripristinazione del solfuro zinchico, bisogna impiegare o gli alcali caustici, o i carbonati alcalini mescolati con polvere di carbone. Talvolta si può estrarre tutta la quantità del metallo contenuta nella massa, aggiungendo un poco di ferro alla prima fusione. Si può anche sostituire all'arrostimento l'aggiunta al solfuro metallico d'una quantità bene proporzionata di nitro; talchè colla fusione il solfo solo si ossidi e il metallo resti ripristinato.

Un solfuro metallico può combinarsi talvolta coll'ossido dello stesso metallo. Da lungo tempo si conosceva già una combinazione di questo genere tra l'ossido e il solfuro di antimonio. Ma Arfwedson ne ha scoperto recentemente altre molte, e fece vedere che il metodo più facile per ottener questi composti, consiste a far roventare i solfati metallici in un tubo, attraverso il quale passi una corrente di gas idrogeno. Si svolge dell'acqua e dell'acido solforoso, e nella nuova combinazione, che resta, il metallo si trova ugualmente ripartito tra il solfo e l'ossigeno. Arfwedson dà il nome di *ossisolfuri* a questi corpi; egli ha scoperto che il manganese, lo zinco e il cobalto sono suscettibili di produrne. La maggior parte dei metalli ne fornirebbono del pari probabilmente, sebbene la maniera di prepararli possa essere differentissima secondo i casi.

Combinazioni dei metalli coi corpi alogeni.

I metalli si combinano coi corpi alogeni, e quindi ne risultano composti particolari, la più parte dei quali sono chiamati *sali aloidi*, e appartengono alla classe dei sali ch'io descriverò tra essi. Il metodo più facile per produrli, consiste a trattare gli ossidi dei metalli cogli idracidi dei corpi alogeni. Se ne ottengono anche quando si decompongono gli ossisali dei metalli con sali aloidi alcalini.

Combinazioni dei metalli col fosforo.

I metalli si combinano anche col fosforo. Si dà il nome di *fosfuri metallici* a queste combinazioni; esse sono più difficili a operarsi che le precedenti. Ecco i metodi che impiegansi per pervenirci.

Primo. Si fa cadere il fosforo, in un apparecchio conveniente-

mente disposto, sopra un metallo rovente o fuso: una parte di questo fosforo brucia e l'altra si combina col metallo.

Secondo. Si mesce l'acido solforico vetrificato, od anche il surfosfato calcico, col metallo ridotto in piccioli pezzi e con polvere di carbone; poi si espone il miscuglio ad un'alta temperatura in un crogiuolo coperto.

Terzo. Si mesce il fosfato del metallo che vuolsi combinare al fosforo, con carbone in polvere, e si fa riscaldare il tutto insieme.

In questi ultimi casi, si ottiene al fondo del crogiuolo un bottone fuso di fosfuro metallico.

Quarto. Si fa passare il gas fosfuro d'idrogeno sopra un ossido, o sopra un cloruro metallico, riscaldato in un tubo. Si produce un fosfuro e dell'acido o dell'acido idroclorico; sovente rendesi libero anche del fosforo. D'altro canto, quando si precipita una dissoluzione metallica col gas fosfuro d'idrogeno, non si ottiene che il metallo, o un miscuglio variabile di metallo e di fosfuro metallico, perchè una parte del fosfuro si ossida a spese dell'ossido disciolto.

Noi non possiamo combinare il fosforo coi metalli nelle stesse proporzioni che hanno luogo per l'ossigeno e il solfo: i metalli lo assorbono in quantità molto meno considerabili. Poche di queste combinazioni vennero analizzate in maniera esatta: ma la composizione di quelle che ci son note è tale che se si ossidassero ne risulterebbe un sottofosfato. Ne viene, che quando si riduce un fosfato metallico neutro in fosfuro, col mezzo del carbone, si volatilizza molto fosforo. Su questa particolarità è appoggiato il metodo col quale si ritrae il fosforo dal fosfato piombico tratto col carbone in polvere. Alcuni metalli si uniscono al fosforo con isvolgimento di luce. Il potassio brucia vivamente allorchè si riscalda nel gas fosfuro d'idrogeno, e il prodotto di questa combustione è un fosfuro di potassio.

Combinazioni dei metalli col carbonio.

Le combinazioni dei metalli col carbonio sono chiamate *carburi.* La più parte dei metalli che si ripristinano, o si fanno fondere col carbone, ne ritiene una certa quantità; ma la debole affinità del carbonio pei corpi combustibili fa ch' essi ne ritengano pochissimo. Questa quantità varia sovente per lo stesso metallo. La presenza del carbonio ha per effetto di diminuire e talvolta affatto annientare la malleabilità del metallo. Fra i carburi metallici, le combinazioni del ferro col carbonio, che si distinguono sotto i nomi di ghisa e di acciaio, sono le più considerevoli. Si è creduto per lungo tempo che il carbonio non formasse combinazioni proporzionali alla composizione dei carbonati; ma l' esperienza dimostrò ch'esistono realmente alcuni composti di questo genere, sebbene non si possano produrli in maniera diretta. Così allorchè si espongono le combinazioni del cianogeno (nitruro di carbonio) coi metalli a un' alta temperatura, in vasi distillatorj, si svoglie il nitrogeno allo stato gasoso, e resta un carburo metallico sotto aspetto di una polvere nera. Inoltre, la più parte dei sali metallici che contengono un acido vegetale, danno, colla distillazione secca, carburi metallici, nei quali i metalli sono combinati col carbonio in porporzioni differenti.

Combinazione dei metalli coll' idrogeno.

Le combinazioni dei metalli elettropositivi coll' idrogeno sono chiamate *idruri.* Noi non conosciamo tra queste che quella del potassio. Le combinazioni coi metalli elettronegativi vengono denominate dietro lo stesso principio di quelle col fosforo e col solfo: per esempio, *arseniuro d' idrogeno, selenido idrico.* Di queste combinazioni tre sole sono conosciute in maniera alquanto sicura: l' arseniuro d' idrogeno, e le due combinazioni elettronegative o gli idracidi del selenio e del telluro.

Combinazione dei metalli fra loro.

Le combinazioni dei metalli fra loro son di due specie: *combinazioni in proporzioni definite e semplici miscugli o leghe.*

Le prime sembrano prodursi fra la più parte dei metalli, quantunque noi non abbiamo sempre trovato i mezzi di separare la quantità eccedente d'uno dei metalli impiegati a produrle. I metalli che si acidificano hanno una grande tendenza a combinarsi in proporzioni definite con quelli che producono basi salificabili, e questa tendenza è ordinariamente in ragione diretta della forza dell'acido e della base, che possono essere prodotti dai metalli combinati, sebbene quest' ultima regola soffra eccezioni. Quest' è il perchè il selenio, l' arsenico, l' antimonio, il telluro, ec. presentano combinazioni con altri metalli che rassomigliano ai solfuri e ai fosfuri metallici, e che noi incontriamo sovente nella natura, ove sono anche talvolta mescolate con solfuri metallici. Queste combinazioni sono chiamate seleniuri, arseniuri, antimoniuri, ec. metallici. avendo sempre attenzione che il primo enunciato sia il metallo elettronegativo. La più parte di essi produconsi colle stesse leggi e nelle stesse proporzioni di quelle che incontransi per l' ossigeno e il solfo; di maniera che quando esse si ossidano, producono seleniati, arseniati, antimoniati, ec., neutri. Non è raro che metalli elettropositivi si combinino insieme, e la combinazione possa essere dalla cristallizzazione separata. In questo caso trovasi ordinariamente che i due metalli combinati, quando giungono ad ossidarsi, assorbono la stessa quantità di ossigeno; o, se la distanza che li separa nella serie elettrica è considerabile, che l'uno di essi ne prende due volte altrettanto dell' altro. Tutte queste combinazioni chimiche sono accompagnate da un aumento di temperatura. Il platino ridotto in foglie sottili, fuso collo stagno, produce un calore straordinario, superiore a quello che si osserva nella più parte delle ossidazioni. Allorchè si unisco-

no tutto a un tratto il rame e lo zinco fusi separatamente, nelle proporzioni che costituiscono l'ottone, si riscaldano a un tal punto, che una porzione del miscuglio viene lanciata fuori del crogiuolo. Per ottenere le combinazioni dei metalli in proporzioni determinate nel maggiore stato di purezza, noi ci serviamo, sia della facoltà che ha il composto di cristallizzare, sia, in certi casi, della maggiore fusibilità o volatilità d'uno dei metalli, che si aggiunge allora in eccesso. La natura ci offre alcune di queste combinazioni nel regno minerale: tali sono, per esempio, quelle di argento e mercurio, d'argento e d'oro, di telluro e d'oro, di telluro d'argento e di telluro di piombo, ec.

Quando si fanno fondere semplicemente i metalli insieme, essi si uniscono all'incirca come l'alcoole e l'acqua, o come la cera e il sego, e si solidificano insieme col raffreddamento. Allorchè quelli che si sono fatti fondere insieme riprendono la forma solida a temperature differentissime, si possono lasciar colare i più fusibili dopo la solidificazione di quelli che lo son meno. Tale operazione viene praticata alcune volte in grande, per separare metalli mescolati insieme. La si chiama *liquazione*. Quando si fanno fondere insieme i metalli suscettibili di combinarsi in proporzioni determinate, si forma sempre una combinazione di tal natura che il metallo, messovi in eccesso, trovasi soltanto mescolato o fuso. Ne segue che quando si fanno fondere differenti metalli gli uni cogli altri, il peso specifico della lega non corrisponde punto a quello dei diversi metalli impiegati, poichè la combinazione chimica che si forma è ordinariamente più densa. Ecco perchè non è possibile valutare, dietro la densità d'una lega metallica, la quantità relativa dei metalli ch' entrano nella sua composizione. A tale riguardo bisogna inoltre far osservare che i metalli possono costituire diversi gradi di combinazione, ciascuno de' quali è capace di produrre una variazione particolare nel peso specifico. Ciò spiega il gran numero di anomalie apparenti che sonosi trovate nel peso specifico delle leghe metal-

liche. Gellert e Kraft fecero lunga serie di esperimenti a tale proposito. Essi trovarono che i metalli seguenti si condensano quando si fanno fondere insieme: l'*oro* con l'argento, il piombo, il bismuto e lo zinco; l'*argento* col rame, il piombo e lo stagno, il bismuto, lo zinco e l'antimonio; il *rame* collo stagno, lo zinco e l'antimonio; il *piombo* con lo zinco, il bismuto e l'antimonio; il *mercurio* con lo stagno e il piombo; il *bismuto* con l'antimonio. Al contrario essi osservarono che, facendo fondere insieme i seguenti metalli, il volume veniva aumentato: l'oro col rame, il ferro e lo stagno; il *platino* col rame; il *ferro* coll'antimonio, il bismuto e lo zinco; il *rame* col piombo; lo *stagno* con lo zinco, il piombo e l'antimonio; lo *zinco* con l'antimonio; il *mercurio* col bismuto. Il rame e il bismuto fusi insieme non cangiano di densità. Le leghe metalliche acquistano ordinariamente più tenacità che non ne hanno i diversi metalli che le costituiscono. Così, per esempio, una lega di 12 parti di piombo con una parte di zinco ha una tenacità doppia di quella dello zinco. Essi sono anche, quasi senza eccezione, più fusibili, per cui s'impiegano per saldare. Le leghe metalliche preparate a tale oggetto portano il nome di *saldature*. Perciò si salda l'oro con una lega d'oro e un poco d'argento o di rame; l'argento, con una lega di argento e di rame o di ottone; il rame, con l'ottone, cc.

Le leghe metalliche si ossidano più facilmente che i metalli puri, e sovente fino al *maximum*. Tale fenomeno dev'essere attribuito all'aumento di affinità per l'ossigeno, che risulta dalla tendenza d'uno degli ossidi a combinarsi con l'altro. Una lega di stagno e di piombo, riscaldata fino al rosso, s'infiamma e continua a bruciare da sè stessa, all'incirca come una torba di cattiva qualità. Un amalgama di potassio e di mercurio produce, in certe circostanze, potassa ed ossido mercurico rosso.

I metodi mediante i quali si possono decomporre le leghe metalliche, per ritrarne i metalli, sono numerosi. Io li farò conoscere

parlando di ciascun metallo, e nella descrizione generale dell' analisi chimica.

Stato dei metalli in natura, maniera di estrarli dalle loro miniere e metodo di riconoscere la loro ricchezza.

I metalli s' incontrano sotto la superficie della terra, nelle montagne, più di rado nei terreni sedimentosi, nella sabbia dei fiumi o nel fondo dei laghi. Allorchè si presentano allo stato di purezza, sotto forma metallica, si chiamano *nativi*. Questo caso è raro. Ordinariamente sono, come suol dirsi, mineralizzati dall' ossigeno, dal solfo o dall'arsenico. Talvolta si trovano allo stato di sali. I minerali metalliferi sono detti *miniere*. Essi formano alcuni strati o filoni nelle montagne, sovrattutto nei terreni primitivi e di transizione, ov'essi sono separati dalla massa principale della roccia propriamente detta, e mescolati con quasi tutte le specie possibili di minerali. Il minerale che più abbonda di miniera è chiamato la *matrice*. La quantità di miniera non è la stessa in tutti i punti. Allorchè le miniere sono in filoni, la loro quantità è ancor più variabile che quando si trovano stratificate, e la natura presenta sotto questo rapporto alquante particolarità molto strane, la cui esposizione sarebbe in questo luogo fuor di proposito.

I metalli vengono estratti dalle loro miniere con differenti metodi, dei quali ecco il sunto. Se la miniera non è pura, bisogna separarne la matrice, affine di non accrescere inutilmente le difficoltà della fusione del metallo. Si rompe adunque la miniera in pezzi, poi la si polverizza, lo che si eseguisce con macchine particolari. In seguito, per separare le miniere dei metalli preziosi dalla matrice, si adopera il lavacro a grand' acqua, vale a dire si separano col mezzo dell' acqua le particelle della roccia, che sono più leggiere, mentre quelle della miniera, che sono più pesanti, rimangono. Alcune miniere, che contengono solfuri o arseniuri,

la cui gravità non è molto più considerabile che quella della matrice, e che non potrebbonsi in conseguenza sottomettere al lavacro senza provare una gran perdita, vengono ordinariamente fuse col soccorso di altri minerali fusibilissimi; il che fa che la roccia sia ridotta in iscorie, e si separi dal solfuro metallico fuso, il quale si riunisce al fondo del fornello, sotto le scorie. Dopo che si è sceverata quant'è possibile la miniera dalla matrice, si procura separarne il solfo e l'arsenico: per riuscirvi la si arrostisce per lungo tempo, e sul fine dell'operazione s'innalza considerabilmente il calore; il solfo e l'arsenico in gran parte s'involano, sotto forma di acidi solforoso e arsenioso, e il metallo rimane allo stato di ossido. Bisogna, nel tempo dell'arrostimento, aumentare il calore per gradi, affinchè la miniera non si fonda, ed alcune miniere esigono che si ripeta quest'operazione. L'arrostimento si opera in fornelli particolari od in mucchi che s'innalzano all'aria libera sopra un letto di legna da fuoco.

La miniera arrostita si raccoglie in un fornello costruito espressamente a quest'uso. Dopo averla mescolata con sostanze che si chiamano flussi, la si dispone in istrati con carbone. I flussi servono a facilitare la fusione delle porzioni di matrice ancora aderenti, e disciogliere l'ossido di ferro che tutte le miniere contengono; alcune in grande quantità. Essi producono un vetro particolare, opaco e scorrevolissimo, che chiamasi *scoria*. Il calore viene accresciuto in questi fornelli da una forte corrente o da mantici. Lo ossido metallico viene ripristinato dal carbone, e si svolge gas ossido carbonico e gas acido carbonico, di cui il primo brucia, con una gran fiamma di un azzurro rossastro, all'orificio del fornello. Il metallo ripristinato, che si riunisce al fondo del fornello, sotto le scorie, è di rado puro; esso contiene altri metalli, ed anche del carbonio, che il carbone gli ha comunicato al momento della ripristinazione. La scoria fusa che copre la sua superficie impedisce che si ossidi nel fornello. Questo è costruito in maniera che si può far

colare la scoria e il metallo, ciascuno separatamente, a misura che si accumulano.

Quanto poi alla purificazione della massa metallica così ottenuta, essa varia per ciascun metallo, alla storia del quale io debbo rimandare.

Alcuni metalli non abbisognano di tutte le operazioni ora descritte, ed altri esigono che si facciano loro provare certe modificazioni.

L'arte di determinare in piccolo la quantità di metallo che trovasi in una miniera, nonchè i fenonemi che debbonsi offrire allorchè la si tratta in grande, porta il nome di *docimastica*. La si distingue in docimastica per via secca e in docimastica per via umida. Quest'ultima, ch'è propriamente una specie di analisi, verrà descritta quando tratterò dell'analisi chimica. Riguardo all'altra, essa fornisce risultati poco esatti, ma bastanti per lo scopo propostosi. Essa consiste nell'imitare in piccolo le operazioni che si eseguiscono in grande sulla miniera. Il campione che si prende a tale oggetto, deve, quant'è possibile, venire scelto, dietro i suoi caratteri esterni, da una miniera di qualità media, oppure comporsi di pezzi presi su differenti punti, che si uniscono bene insieme. Si pesta, si pesa, se ne separa la matrice col lavacro in vase appropriato. Allora si fa disseccare, e si pesa di nuovo; la perdita cui soggiacque fa conoscere la quantità di matrice. Dopo ciò, si arrostisce la miniera, mescolandola continuamente in un piccolo tegame, la quale operazione si eseguisce ordinariamente in un *fornello a muffola*, affine di lasciare un libero accesso all'aria, senza che possa cader cenere nè polvere nella massa. Da principio si copre il tegame affinchè nulla disperdasi per la decrepitazione che accade alla prima azione del fuoco. Indi si continua l'arrostimento finchè si osserva un cangiamento di peso nella miniera. Si nota la perdita ch'essa ha provata; poi si mesce con polvere di carbone e un flusso, e si espone in un crogiuolo al calore necessario, per ri-

pristinarla. La sostanza che adoprasi a preferenza per flusso, è la potassa carica di carbone, che ottiensi facendo detonare un miscuglio di due parti di tartaro crudo e una parte di nitro. Questo chiamasi *flusso nero*, cui si aggiunge comunemente, negli assaggi, un poco di sal marino per renderlo più fusibile. L'alcali concorre alla ripristinazione principalmente perchè una porzione del potassio si svolge sotto forma di vapori, e ripristina le parti dell'ossido che senza di lui resterebbero nel medesimo stato, per non trovarsi a perfetto contatto col carbone. Quando l'assaggio è ben fatto, il flusso presenta una superficie unita dopo il raffreddamento, e non trovasi al fondo che un solo bottone metallico, che si pesa, dopo averlo separato dalle scorie. È inutile dire che debbonsi impiegare in quest' operazione bilancie molto sensibili. Una regola, da cui non bisogna allontanarsi in simili operazioni, è sottomettere sempre la stessa miniera a due assaggi successivi: se ambidue forniscono il medesimo risultato, si giudica che sono esatti: diversamente bisogna instituirne un terzo per sapere su quale dei due convenga appoggiarsi.

I metalli sono essi semplici? Rimane ancora una questione, quella di sapere se i metalli sieno semplici o composti. Lo stato attuale delle nostre cognizioni non ci permette di risolvere formalmente questo problema, e non possiamo che rischiare alcune congetture su tal proposito. Uno dei corpi ch'io colloco fra i metalli, l'ammonio, è manifestamente composto di nitrogeno e idrogeno, e la di lui metallizzazione per l'azione dell'elettricità sembra indicare, che l'idea d'un metallo composto non è un assurdo. L'ammonio, come metallo composto, fa lo stesso ufficio, rapporto ai metalli semplici, che il cianogeno, come corpo alogeno composto, riguardo al cloro, al bromo e agli altri corpi alogeni semplici. Ciò che rende dubbiosa la semplicità degli altri metalli, si è che essi sembrano nascere, nella natura organica, da sostanze, nelle quali non si è potuto finora scoprirne alcuna traccia.

Alcuni fisici, come Schrader, Bracconnot, Greiff, hanno seminato dei grani, per esempio di crescione, in diverse polveri, nei fiori di zolfo, nell' acido silicico puro, nell' ossido piombico, nella cenere di piombo ecc., corpi onde noi consideriamo la composizione come perfettamente conosciuta. Si adacquarono i semi con acqua stillata; germinarono, e le piante non cessarono di vegetare; tagliate, di tempo in tempo, si pervenne a raccorne una quantità considerabile che si fece diseccare, e si ridusse in ceneri. Una sola dramma di questi semi diede tante piante che le loro ceneri pesarono molte dramme. Queste ceneri contenevano gli alcali, le terre ed i sali che si trovano in quelle della stessa pianta cresciuta all'aria libera, per esempio l'acido silicico, l'allumina, il fosfato ed il carbonato calcici, il carbonato magnesico, il solfato ed il carbonato potassici, l' ossido ferico. Siccome queste sostanze non esistevano nella polvere che servì di terreno alla pianta, non nell' acqua impiegata per adacquarla, non nell' aria, per quanto sappiamo; altra maniera non resta a spiegare la loro esistenza nella pianta, se non ammettere che esse vennero prodotte per l'azione della forza vegetativa dalle materie onde la pianta era circondata, cioè a dire dall'aria, dall'acqua, e dal corpo polveroso destinato a sostenerla. Ma siccome crediamo conoscere la composizione di queste materie, sembra che potremmo essere da ciò condotti a congetturare, che i differenti corpi ritrovati nella cenere, cioè la potassa, la calce, la magnesia, l'allumina, l'ossido ferrico, l'acido silicico, l' acido solforico e l'acido fosforico, sieno composti di elementi a tutti comuni. Tuttavolta io dirò che non bisogna considerare questa ipotesi come una verità dimostrata.

I. DIVISIONE.

METALLI ELETROPOSITIVI I CUI OSSIDI FORMANO ALCALI E TERRE.

Prima di esaminare i metalli elettropositivi, ciascuno in particolare, presenterò, sulle sostanze chiamate *terre* ed *alcali*, alquante nozioni generali che ne renderanno lo studio più facile.

La maggior parte di questi corpi è dotata in si alto grado delle proprietà che distinguono le basi salificabili, che possiamo considerarle come il prototipo di ciò che noi intendiamo allorchè ci serviamo della parola *base*. Prima che la loro composizione fosse conosciuta, quando si credevano corpi semplici, il chimico le distribuiva in tre classi, *alcali*, *terre alcaline*, *e terre propriamente dette*. Alcuni riunirono le due prime classi in una sola, sotto il nome comune di *alcali*. Noi manterremo la primitiva divisione.

1.° *Alcali*. Se ne contano quattro: ciò sono la potassa, la soda, la litinia e l'ammoniaca. Quest'ultima è anche chiamata *alcali volatile*, per opposizione agli altri tre detti *alcali fissi*. Inoltre l' ammoniaca non e composta alla stessa maniera degli altri alcali, come dirò più particolarmente descrivendo questa sostanza; ma ha un' analogia si patente cogli alcali, riguardo a tutte le sue proprietà, che non si può collocarla in categoria diversa di essi. Altre volte gli alcali venivano molto sovente distinti sotto il nome di *sali liscivali;* perchè dalle ceneri vegetali si traggono la potassa e la soda; e perchè la dissoluzione delle ceneri nell' acqua è comunemente chiamata *lisciva*.

2°. *Terre alcaline*. Se ne contano egualmente quattro: la barite, la stronziana, la calce e la magnesia. Esse differiscono dagli alcali per la loro poca solubilità nell' acqua quando sono pure, e per l' insolubilità dei carbonati neutri.

3.° *Terre propriamente dette.* Se ne contano cinque; l'allumina, la glicina, l'itria, la zirconia e la torina. Altre volte si collocava anche in questa classe la silice, che noi abbiamo già imparato a conoscere sotto il nome di acido silicico.

Gli alcali e le terre alcaline si distinguono per caratteri differenti, che non possedono le altre basi salificabili, e che indicano occupar essi come basi il primo posto. Questi caratteri sono:

1.° Un sapore particolare detto sapor di lisciva, e la proprietà più o meno manifesta di disciolgere e distruggere le materie animali o anche la pelle vivente. Non ne sono però dotati che allo stato di purezza, ed allora si distinguono coll'epiteto di *caustici.* Questa denominazione è d'un uso frequentissimo, e serve principalmente ad indicare che l'alcali o la terra è libera da qualunque specie di combinazione cogli acidi. Per opposizione, si chiamavano altre volte alcali *dolcificati* i carbonati che hanno bensì il sapore liscivale, ma non sono dotati di causticità. Si dice che si rende caustico un alcali, quando lo si priva dell'acido carbonico senza che a questo si sostituisca un altro acido.

L'ammoniaca ha un odore suo proprio, gli alcali fissi, al contrario, sono inodorosi alla temperatura ordinaria dell'atmosfera. Ma le loro dissoluzioni concentrate bollenti, e i vapori che si svolgono quando le terre alcaline caustiche si riscaldano coll'acqua, hanno un debole odore, però caratteristico, e che in tutti si somiglia. L'aggiunta di una materia organica qualunque rende questo odore più forte e lo cangia un poco: allora si distingue sotto il nome di lisciva.

2.° La proprietà d'inverdire diversi colori vegetali azzurri o rossi, per esempio il principio colorante della viola, del cavolo rosso, della rosa rossa, ec.; di far passare differenti colori rossi all'azzurro, come il tornasole, arrossati dagli acidi: finalmente imbruna certi colori gialli, come la curcuma, il fernambuco, il rabarbaro, il legno del Brasile. L'ossido piombico e i suoi sottosali dividono con essi questa proprietà in piccolo grado.

Alcuni degli alcali, le terre alcaline e l'allumina, combinati coll'acido silicico, e meno frequentemente coll'acido carbonico, o coll'acido solforico, costituiscono la massa principale del nostro globo, almeno per quanto si può giudicarne, dietro ciò che sappiamo fino al presente sulla costituzione della di lui crosta solida.

Siccome gli alcali e le terre erano conosciuti lungo tempo prima della scoperta dei loro radicali metallici; si derivarono i nomi dei nuovi metalli da quelli che avevano gli alcali o le terre, aggiungendovi la terminazione in *io*. Alcuni chimici hanno pensato che, per essere perfettamente conseguenti, occorrerebbe cangiare gli antichi nomi degli alcali e delle terre, modificandoli dietro le nominazioni nuove imposte ai loro metalli: che dovrebbesi dir, per esempio, ossido potassico invece di potassa, e ossido calcico invece di calce. Ma si può rispondere che in questa guisa si mostrerebbe minor desiderio di essere conseguenti a un principio, che quello di distinguersi, in mancanza d'altra via, creando nuove voci. Un'applicazione rigorosa dei principj della Nomenclatura moderna esigerebbe ugualmente che si sostituisse il termine di ossido idrico a quello di acqua: ma nessuno immaginò di spinger si lunge l'inutile osservazione delle regole. Oltre che i nomi degli alcali e delle terre sian noti abbastanza, brevi e lontani da qualunque equivoco, io credo tanto più a proposito di conservarli, che formano una classe di corpi perfettamente distinti dagli altri ossidi metallici per le loro proprietà, e che la più parte di essi, si nella teorica che nella pratica Chimica, tengono un grado più eminente di quello che i metalli e gli ossidi metallici di tutte le altre sessioni.

I. *Del potassio.*

Humphry Davy, di cui ebbi già più volte occasione di memorare gli importanti servigi resi alla Chimica, scoprì, verso la fine del 1807, che ponendo l' idrato potassico, umettato con poca acqua, sopra una piastra di platino in comunicazione col polo positivo

d'una forte pila elettrica, di almeno cinquanta coppie di piastre del diametro di quattro o cinque pollici, conducendo un filo di platino dal polo negativo sulla potassa, vedesi formare, intorno all'estremità del filo, una moltitudine di piccoli globuli metallici, simili a quelli del mercurio, che ad un tratto s'infiammano e bruciano: questi piccoli globuli sono il radicale metallico della potassa o il *potassio*.

Lo si ottiene più facilmente e in maggior quantità colle pile elettriche ordinarie, servendosi del mercurio come conduttore negativo, e versandovi sopra una soluzione concentratissima di potassa caustica, nella quale si trovino ancora alcuni pezzi di potassa non disciolta. L'affinità chimica del potassio pel mercurio agisce allora in guisa sì possente, che il potassio si trova ripristinato, servendosi anche di pile di venti coppie di piastre, del diametro d'un pollice e mezzo. Il mercurio si addensa poco a poco, e si vedono formarvisi piccoli cristalli metallici, la cui forma sembra esser cubica, e che sono una combinazione chimica del mercurio e del potassio. Il conduttore positivo dev'essere di oro o di platino affinchè l'alcali non lo disciolga.

Questo metodo ha l'inconveniente di non fornirci puro il radicale della potassa, ma unito col mercurio: combinazione che diciamo amalgama, e che quand'anche è solida, non contiene che piccolissima quantità di potassio.

Si ottiene il potassio, in maggior quantità, senza ricorrere all'elettricità, facendo fondere l'idrato potassico col ferro, ad un forte calore rosso bianco. Questo metodo fu imaginato da Gay-Lussac e Thenard.

Thenard descrive quest'operazione nella maniera seguente. Si prende una canna da fucile, monda all'interno e bene asciutta. Si fa roventare prima in C (tav. V, fig. 1), poi in B′ affine di poterla ricurvare come indica la figura (*a*). Allora si ricopre da B″ fino C″, con

(*a*) Si può anche fare quest'operazione a freddo, riempiendo la canna di piombo fuso, e quando questo diviene solido, piegandola con precauzione, battendola con un pezzo di legno; dopo ciò si fa fondere il piombo per ritrarnelo.

uno strato, di circa nove linee di spessezza, di un luto composto di cinque parti di sabbia ed una di terra refrattaria. Si lascia diseccare questo luto all'ombra per cinque a sei giorni; quando vi accadano fenditure si ostruiscono con nuovo luto. Passato questo tempo, si espone al sole o a un dolce calore, per compirne la diseccazione. La canna così ben lutata, si riempie da B′ fino C′ di rosure di ferro; o di filo di ferro ritorto in ispirale, in pezzetti lunghi tre a sei linee, e si assoggetta in un fornello di riverbero, con rottami di mattoni e di un luto simile a quello che la ricopre (fig. 2). Si mettono poscia frammenti d'idrato potassico da B′ fino in A′, e si adatta da una parte all'estremità superiore A un tubo di vetro ricurvo, la cui apertura è turata di un piccolo vase pieno di mercurio M, posto al di sotto; e d'altra parte, all'estremità inferiore C″, un piccolo recipiente di rame *gg′ hh′* (fig. 1 e 2), formato di due pezzi, ch'entrano a sfregamento l'uno nell'altro, e che si possono facilmente disgiungere. Questo recipiente è posto sopra un sostegno L. La sua apertura *gg′* rivolta verso la canna, è adattata ermeticamente al tubo D′, e l'altra *hh′* ad un turacciolo che porta un tubo di vetro ricurvo I. Sotto la parte A′B′ della canna, alla distanza d'un pollice circa, si adatta una graticola semicilindrica di filo di ferro E′. Il fornello dev'essere disposto in maniera che il tubo d'un mantice arrivi sotto di esso (il che non è indicato nella figura affine di non renderla confusa) oppure due tubi che partino dai lati opposti del fornello, immediatamente sotto la porzione lutata della canna: questi due tubi devono partire da un mantice.

Così disposto l'apparecchio, si riempie il fornello con un miscuglio di carbone freddo e di carbone incandescente. Si mette una tela bagnata in B′, affine d'impedire che la canna non divenga sì calda che l'idrato si fonda. Subito che la canna è rovente, si comincia a soffiare per rendere il calore quanto più forte è possibile. Si toglie allora la tela bagnata in B′ e si fonde l'idrato contenuto in B′ B″, ponendo poco a poco sulla graticola carboni ardenti per riscaldare questa parte del tubo. L'idrato fondendosi cola in B, e si trova a contatto, ad una

altissima temperatura, del ferro; una parte del quale convertesi in ossido decomponendo l'acqua che costituisce l'idrato, e l'altra decomponendo la potassa. Da ciò risulta uno sviluppo simultaneo di gas idrogeno e di vapori di potassio, che passano per l'estremità inferiore della canna nel recipiente di rame. Il potassio si condensa, parte nella estremità C″ della canna donde cade allo stato liquido nel recipiente, parte nel recipiente medesimo. L'idrogeno s'invola pel tubo I. Talvolta trae seco del potassio non condensato, che lo rende nebbioso, e subito infiammasi nell'aria. La cagione per cui il ferro ripristina il potassio sembra essere, che producesi una combinazione di potassa e di ossido ferroso, per la cui formazione l'acqua dell'idrato non possa fornire una sufficiente quantità di ossigeno: di maniera che una porzione della potassa sia obbligata di abbandonare il proprio. Ecco perchè è necessario servirsi in questa operazione d'un idrato, poco tempo prima, fuso e roventato in un crogiuolo ben coperto, mentre basta una piccolissima quantità di acqua, che avrebbe potuto essere scacciata dal calore rovente, per impedire del tutto la formazione del potassio, e fare che ottengasi soltanto idrogeno.

Per riconoscere se bene procede l'operazione, bisogna prestare continua attenzione allo sviluppo del gas. Se il gas è nebbioso significa che cola troppo idrato fuso nella canna, e che l'operazione si fa con troppa rapidità. Se lo sviluppo del gas si rallenta, il che facilmente si riconosce immergendo l'estremità del tubo I nel petrolio, si conchiude, che non v'ha più idrato nella parte B′B″; si circondano allora le parti B′B‴ di carboni incandescenti, e si continua del pari come prima. L'operazione è terminata quando il fuoco venne portato successivamente da B′ fino in A; l'idrato allora colò da quest'ultimo punto, per cui ne venne la cessazione dello sviluppo del gas. A questo momento si chiudono le aperture A ed I, ciascuna con un turacciolo e con luto; si ritrae la canna da fucile, e si lascia freddare. Si trova tutto il potassio nel recipiente *gg′* della parte *hh′*; si separa la parte *gg″* dalla parte *hh′*; si ri-

trae il metallo con un filo di ferro ricurvo, prima immerso nel petrolio stillato, e si conserva nella maniera che indicherò più sotto.

Accade talvolta, alla metà dell'operazione, che i gas cessino tutto a un tratto di svolgersi da I, e si svolgano da A. Questo fenomeno annunzia che l'apparecchio è ostruito nell'altro punto, poichè, il calore non essendo stato abbastanza forte, l'idrato potassico attraversò il ferro senza decomporsi, e vi si è solidificato. Bisogna in tal caso mettere un poco di fuoco alla parte C″ della canna, per far fondere l'idrato; se non si riesce, arrestasi l'operazione. Talvolta anche non isvolgesi gas nè da I nè da A: quest'è prova che il luto è fuso o fesso, che la canna, a contatto immediato col carbone, e venne convertita in ghisa, e vi si è formato un foro pel quale scappano il potassio e il gas idrogeno. Bisogna allora arrestare l'operazione ch'è interamente perduta.

La quantità di potassio, che ottiensi a questa maniera, ascende circa al quarto del peso dell'idrato. Il rimanente, ch'è circa due terzi dell'idrato, trovasi combinato coll'ossido ferroso. Questa combinazione aderisce fortemente alla canna da fucile, e non si può ritenerla che con difficoltà, perch'è insolubile od almeno pochissimo solubile nell'acqua. La sua natura chimica non venne per anco esaminata quanto meriterebbe. Sembra essere una combinazione determinata di potassa e di ossido ferroso in tali proporzioni che l'ossigeno dell'ossido sia doppio di quello della potassa. Quindi bisogna conchiudere, ch'è impossibile ripristinare più d'un terzo del potassio contenuto nell'idrato, il qual potassio corrisponde al 23 per cento del peso dell'idrato. Bisogna, in quest'operazione, impiegare il ferro in eccesso, e metterne almeno tre volte altrettanto che l'idrato. Per evitare qualunque azione per parte dell'ossido di ferro, che può trovarsi nell'interna parete della canna e sul ferro ch'essa contiene, si può, dopo aver roventato il tubo, farvi passare un gas idrogeno, il quale abbia prima attraversato un tubo ripieno di cloruro calcico; dopo ciò s'introduce l'idrato quando non si vede deporsi più acqua nel tubo I. Il gas

idrogeno ripristina tutto l'ossido di ferro allo stato di ferro metallico, e l'acqua che ne risulta viene disciolta dall' altra porzione di gas idrogeno.

Un altro metodo venne immaginato da Curadeau. Esso consiste a prendere una canna da pistola chiusa ad una delle sue estremità, coprirla d'un luto capace di resistere al fuoco, introdurvi, dopo averlo mescolato con carbone e un poco di olio, un carbonato potassico ordinario, od un carbonato carbonoso che ottiensi bruciando il tartaro, e riscaldare poi il tubo in una fucina fino al rosso bianco, finchè cominciano a uscire vapori verdi vivaci. Allora vi s'introducono dei fili di ferro lucido fino ad alcune linee di distanza dalla massa incandescente; vi si tengono alcuni istanti, e si ritraggono poi prontamente; si trovano allora guerniti di piccoli globuli di potassio, che si distaccano sotto il petrolio; ma con questo metodo non ottiensi che piccolissima quantità di potassio.

In seguito Bruner perfezionò questo metodo a segno, che si può procurarsi con minore spesa maggior quantità di potassio che col metodo di Gay-Lussac e Thenard. Si introduce, in una storta di ferro lavorato, del tartaro carbonoso (miscuglio intimo di carbonato potassico e carbone prodotto dalla decomposizione dell' acido tartrico), unito con un quattordicesimo, del peso del tartaro, di carbone di legna, destinato a impedire che la massa si fonda; nel qual caso passerebbe nel collo della storta, e lo ostruirebbe consolidandosi. Si fa roventar questa storta in un buon fornello a mantice, si riceve, sotto il petrolio, in un vase convenientemente disposto, il suo collo, che deve avere una direzione pressochè perpendicolare. Durante l'operazione si svolge moltissimo gas; nel tempo stesso il potassio si depone nel collo della storta, o cola goccia a goccia nel petrolio. Bruner assicura che, con questo mezzo, il tartaro fornisce un tre per cento del suo peso di potassio.

I vasi ond'è più vantaggioso servirsi per quest' operazione, son quelli di ferro battuto che contengono il mercurio di commercio; ma bi-

sogna aver cura di farli roventare a bianchezza, affine di scacciarne tutto il mercurio che vi potesse aderire; e non vi si perviene spesso che soffiando nel vase rovente con un piccolo mantice per iscacciare i vapori del mercurio. Indi si riempie il vase con una massa ottenuta, carbonizzando il tartaro crudo, o bruciando un miscuglio di due a tre parti di esso con una parte di nitro, alla quale si aggiunge anche di poi un decimo fino ad un ottavo del suo peso di carbone in polvere. All'orificio del vase, che dev' essere guernito d'una madre vite, s'invita una canna da fucile lunga sei ad otto pollici che serve a condurre i prodotti volatili. Basta che questa canna entri a semplice sfregamento perchè vi si adatti esattamente. Il vase ponesi allora orrizzontalmente, coll'estremità posteriore sopra una pietra, in un fornello a mantice, come indica la fig. 3, tav. V, ove A rappresenta il vase di ferro pieno della massa di potassa, e B un mattone refrattario che lo sostiene. È anche utilissimo collocare, fra la parete del fornello e il fondo del vase, un pezzo di mattone, che assoggetti il vase e gli impedisca di spostarsi nel tempo dell'operazione. Quando tutta l'umidità è scacciata e la massa divenuta leggermente rossa, s'invita il tubo C, pel passaggio del quale si è praticata una conveniente apertura nel fornello. Se la vite non chiude bene, si copre la giuntura con un poco di luto argilloso. Il tubo C non dev'essere più lungo che non abbisogna per attraversare la parete del fornello e adattarsi poi all'orificio d'un recipiente (1). Allorchè vapori verdi cominciano a svolgersi dalla massa incandescente, è segno che incomincia la ripristinazione. Si adatta allora un recipiente di piastre di rame (fig. 4), composto di due pezzi. D, la parte superiore, è un sottile parallelipipedo, alto circa dieci pollici, largo cinque a sei in un senso, e diciotto linee e due pollici nell'altro, aperto al basso. Vicino al lato *a* è interiormente diviso in due metà, fino ai due terzi della sua altezza, mediante una diaframma, il cui oggetto è prolun-

(1) È necessario, per rendere il tubo quanto più corto è possibile, che la parete del fornello sia più sottile in questo sito; ciò ottiensi adattandovi un pezzo di ferro, od un frammento di un grande crogiuolo di piombaggine.

gare il cammino che il gas deve percorrere, e dirigerlo verso il basso. Sopra ciascuno dei suoi lati più stretti, presenta in alto un tubo corto; l'uno *d* è destinato a ricevere l'orificio del tubo adattato al vase di ripristinazione, e deve, in conseguenza, adattarvisi esattamente; nell'altro *a* s'introduce un turacciolo che attraversa un filo sottile di ferro *ee*, pel quale si è scavato ugualmente un foro nella diaframma *bb*. Questo filo è destinato ad essere introdotto nel tubo conduttore per mantenervelo libero. La fig. 5 rappresenta lo stesso vase parallelipipedo, veduto per una delle sue faccie più strette, affine di mostrare come un piccolo tubo saldato, nella sua parte più larga, lasci un'uscita al gas. A tale oggetto si adatta a questo tubo un turacciolo, che attraversa un tubo di vetro ricurvo un poco largo, che si può immergere a volontà nel vase G contenente il petrolio. E è un altro vase parallelipipedo di piastre di rame nel quale D si adatta esattamente, in maniera di potervi giungere fino al fondo. Si versa in questo vase il petrolio fino ad alcuni pollici di altezza. La giuntura in *d* è coperta di luto ad olio di lino, del quale anche si spalma la giuntura fra D ed E, per impedire che vi entri l'acqua, o l'olio ne esca. E è immerso in altro vase F, pieno di acqua fredda, che si rinnova sovente, o si raffredda con ghiaccio. La fig. 3 rappresenta l'apparecchio allestito, veduto per dinanzi; la fig. 5 lo mostra da alto in basso. Bisogna anche in questa operazione attendere molto allo sviluppo del gas; perciocchè quando cessa quest'è una prova che il tubo del vase di ripristinazione si ostruisce. Adoprasi, per vuotarlo, il filo di ferro *e e*, la cui estremità occultata dall'apparecchio termina in un pezzo tagliente, e si fa entrare nel tubo allorchè il gas comincia ad uscire in minor quantità. Bisogna imprimere un segno su questo filo, per sapere quanto penetri la sua punta nell'apparecchio.

L'operazione chimica per cui la potassa trovasi con questo metodo ripristinata, è molto complicata, e non venne per anco sufficientemente studiata. Solo piccolissima quantità di potassio passa allo stato metallico; una quantità molto considerabile

si converte in una massa nera, infusibile, che passa col metallo, e cagiona l'ostruzione del tubo. Questa materia non è, in tutti i casi, ugualmente abbondante, e la sua quantità sembra variare secondo quella del carbone in polvere aggiuntovi. Se il filo di ferro non è terminato da un tagliente, col quale si possa liberare il tubo, questo non tarda a ostruirsi del tutto. Bisogna allora allontanare il fuoco: a tale oggetto il fornello dev'essere stato disposto in maniera che le spranghe di ferro che formano la graticola possano venir ritirate prontamente, tutte in una volta, fuorchè le due di mezzo sulle quali appoggia l'apparecchio; i carboni cadono tutto a un tratto nel cenerajo. Quando il vase è un poco freddato, si toglie il recipiente; si fora il tubo con una punta fortissima bagnata nel petrolio. È d'uopo aver molto riguardo, operando questa perforazione, di non lasciar penetrare la menoma umidità nella massa, perciocchè potrebbe risultarne una violenta esplosione, che scaccerebbe porzione della massa infuocata fuori del vase, potrebbe anche far saltare la punta perforatrice dalle mani dell'operatore che rischierebbe di bruciarsi. Nettato il tubo si ristabilisce la graticola, si luta il recipiente e si riprende l'operazione.

Allorchè non si svolge più gas, senza che il tubo sia ostruito, l'operazione è terminata. Il vase di ripristinazione trovasi voto, oppure non contiene più che un eccesso di carbone o di carbonato potassico, con altri sali che non si decompongono, in questo caso, come il solfuro, il cianuro e il cloruro potassici. Il potassio trovasi raccolto al fondo del recipiente nell'olio di petrolio. Se l'operazione fu ben condotta, la maggior parte del prodotto è potassio metallico, in globuli più o meno grossi o in masse rotondate d'un grigio di piombo. Fra questi trovasi una materia, in parte polverosa ed in parte agglomerata, che risulta dalla perforazione del tubo ingorgato.

La maggior parte del potassio proveniente dal tartaro e dal nitro scappa col gas in uno stato di combinazione che non è ancor conosciuta. Questa combinazione gasosa brucia con fiamma bianca, mesco-

lata di rosso, e lascia alquanta potassa rigenerata. Si depone una materia bianca, grigia, o talvolta nera, che diviene verde e s'infiamma all'aria, e prende nell'acqua una tinta rossa, della quale parlerò più a lungo in seguito. Ciò che rende questo metodo vantaggioso si è, che i materiali sono poco costosi, e si può eseguirlo sopra sì grandi quantità da ottenere quattro e cinque oncie di potassio in una volta.

Il potassio così avuto contiene per altro del carbone seco lui combinato; del quale si spoglia distillandolo in una storta di ferro, di vetro o di porcellana. Il becco della storta deve immergere nel petrolio, affinchè il metallo che distilla possa cadere in questo liquido senza entrare a contatto coll'aria. Se l'operazione si fa in vase di vetro, si perde un poco di potassio verso il fine, perchè la storta non può sopportare il calore necessario a scacciare le ultime porzioni di questo metallo. Rimane nella storta una massa nera, ch'è carbone carico di potassio. Questa massa spezzabile, che ostruisce il tubo e della quale talora molta se ne trova nel recipiente, senza potassio puro, fornisce una quantità considerabile di metallo quando si stilla.

Il potassico rassomiglia molto al mercurio nell'aspetto. E' semifluido a + 15 gradi, più fluido a + 40; completamente liquido a + 55, temperatura alla quale i suoi piccoli globuli si riuniscono gli uni agli altri per produrne di più grossi. A + 10 gradi è malleabile, ed ha il brillante metallico dell'argento lucido; allo zero, è spezzabile, ed ha una spezzatura cristallina; a temperatura vicina al calore rovente, comincia a bollire, si volatilizza, e convertesi in un gas d'un bel verde, che si condensa in gocciole alla superficie dei corpi freddi. Il suo peso specifico, allo stato maggior di purezza, è 0,865 a + 15 gradi.

Esposto all'aria, si ossida poco a poco senza sviluppo di luce. Quando si riscalda fino al punto in cui si volatilizza, prende fuoco e brucia vivissimamente. La scintilla elettrica lo infiamma del pari. Esso è di tutti i corpi conosciuti quello che ha maggiore affinità per

lossigeno ; a talchè è molto difficile conservarlo senza che si ossidi. Ad alta temperatura ripristina quasi tutti i corpi ossidati che si conoscono. Riscaldato bastantemente, s'infiamma e brucia in tutti i gas che contengono ossigeno, come l'ossido nitrico e l'ossido nitroso, l'acido carbonico, l'ossido carbonico, ecc. Può anche prender fuoco e bruciare nel gas solfido idrico, nel gas fosfuro diidrico, nel gas acido idroclorico, ecc. La maniera ordinaria di conservarlo è tenerlo in fiaschi bene otturati sotto il petrolio (1) ; metodo incomodo perchè riesce poi difficile spogliarlo dall'olio che vi aderisce: ma vi si conserva benissimo, e io ne possedo alcuni pezzi così preparati da ott'anni. L'olio si inspessisce, e forma, colla potassa prodotta dall'ossigeno dell'aria, introdotta nel fiasco ogni volta che si apre, una massa molle e bruna che circonda il metallo.

Se si fa riscaldare il potassio nel gas idrogeno, questo diminuisce di volume, e acquista la proprietà d'infiammarsi all'aria finch'è ancor caldo; ma, a misura che si raffredda, il potassio si condensa e il gas cessa d'essere spontaneamente infiammabile. Sembra dunque che il potassio non sia combinato chimicamente coll'idrogeno, come mostrano di ammettere molti chimici. Gay-Lussac e Thenard trovarono che, quando lo si riscalda nel gas idrogeno a una temperatura inferiore al calore rovente, esso assorbe questo gas e si converte in una massa polverosa grigia, che, mescolata col mercurio, svolge alquanto gas idrogeno, mentre il potassio passa allo stato di amalgama, e che gettata nell'acqua fornisce una quarta parte di più di gas idrogeno di quello che il potassio non idrogenato. Questa massa s'infiamma spontaneamente nel gas ossigeno e all'aria.

(1) Quando il potassio è molto impuro alla superficie, lo s'introduce in un largo tubo assottigliato, chiuso inferiormente e ripieno di petrolio, che si riscalda poi fino a + 60 gradi: si apre allora la punta immersa nel petrolio, e si preme il metallo con un turacciolo di stoppia secca imbevuta nel petrolio.

Il potassio, messo in contatto coll'acqua, prende fuoco e brucia con una fiamma rossa. Gettandone un frammento alla superficie dell'acqua lo si vede scorrervi sopra, sotto forma d'un globulo acceso rosso, e lascia, quand'è spenta la fiamma, un piccolo globulo trasparente, che sparisce strepitando; esso è potassa fusa, che fa una leggera esplosione, cagionata dal calore che svolge la sua combinazione coll'acqua. Allorchè si getta il potassio sul ghiaccio, s'infiamma ugualmente, e si muove irregolarmente. Lo stesso fenomeno accade sulla carta umida, tinta con rabarbaro o curcuma, e il cammino percorso dal globulo è segnato da una traccia bruna indicante la reazione dell'alcali. La fiamma che osservasi in questa combustione dipende pressochè unicamente dal gas idrogeno, imperocchè il potassio brucia a spese dell'acqua.

Se si getta il potassio sul mercurio la cui superficie sia umida, come quello sul quale si è fatto passare il fiato, l'umidità si ritrae subitamente e il mercurio diviene risplendente fino a grande distanza dal potassio. Questo vedesi agitato da un continuo movimento rotatorio alla superficie del metallo, e si converte in idrato potassico, senza svolgimento di luce. Più che il globulo divienc piccolo, più si avvicina l'umidità sparsa alla superficie del mercurio; in maniera, che finisce col non muoversi più che nei limiti d'un piccolissimo cerchio, e al momento in cui le ultime traccie del potassio spariscono, la superficie del mercurio si trova coperta d'uno strato sottile d'idrato potassico, disciolto nell'acqua, ch'egli attrasse dall'aria. Il moto del potassio sembra essere una conseguenza dell'ossidazione cagionata dall'umidità.

Il potassio conta tre ossidi: il sottossido, l'alcali e il surossido.

1.° Il *sottossido di potassio* si ottiene facendo riscaldare il metallo nell'aria che non contiene ossigeno bastante per convertirlo in potassa, oppure esponendo un miscuglio d'una parte di potassio 1 $\frac{1}{7}$ d'idrato potassico, ad una temperatura che non deve oltrepassare + 300 gradi. Lo si ottiene anche mescolato col silicio, riscaldando il potassio

in vasi di vetro i cui principj constituenti, la potassa e l'acido silicico, si decompongono. Finchè questo sottossido è caldo, è d' una tinta rossa grigiastra; ma, dopo il raffreddamento, è grigio. Riscaldato all'aria, s'infiamma facilmente, sovente anche ad una temperatura di + 20 a + 25 gradi: si accende sotto del calore rovente, e si converte in surossido. Si ossida a spese dell' acqua e si converte in potassa, con isviluppo di gas idrogeno, ma senza infiammazione. Riscaldato nel vuoto, sul platino o sul ferro, si decompone al calore rosso bianco, in potassio che si volatilizza e in potassa che rimane. Non si conosce ancora perfettamente la sua composizione; ma si presume che il potassio vi si trovi combinato con metà dell' ossigeno che costituisce la potassa.

2.° La *potassa* s'incontra, in natura, come parte costituente di diversi minerali e in alcuni corpi organizzati. Trovasi nei minerali più comuni, nel feldspato, nella mica; il primo ne contiene un sesto del suo peso, l'altro una quantità variabile, comunemente un dodicesimo circa. La maniera più usata per ottenerla è lo estrarla dalle ceneri dei vegetabili; di quelli, per esempio, che bruciamo nei nostri focolari, dalle quali si ritrae in grande pei bisogni del commercio, in cui si conosce sotto il nome di potassa. Ne venne la denominazione di *potassio;* nelle lingue di origine gotica, come la tedesca, la svedese, l'olandese, questo metallo è chiamato *kalium*, e l' ossido che costituisce la base ricevette il nome di kali, per distinguerlo dalla *potasche*, nome che significa *cenere* in *pentola*, riservato più particolarmente al carbonato potassico impuro del commercio. Altre volte fu anche chiamato *alcali vegetale:* ma poichè Klaproth lo scoprì parimente nei corpi inorganici, non si tardò a conoscere ch' è sparso anche più della soda nel regno minerale; alla quale soda davasi per opposizione il nome di *alcali minerale;* queste due denominazioni sono totalmente abbandonate oggidì.

La potassa incontrasi tanto di rado libera da qualunque com-

binazione, ch' è difficile averla pura. La forma più ordinaria, sotto cui la conosciamo, è quella di idrato; cioè combinata coll'acqua.

Solo si può ottenere la *potassa anidra* bruciando il potassio nella quantità di gas ossigeno secco necessario per convertire in alcali questo metallo. Poco ossigeno cagiona la formazione d'una certa quantità di sottossido; troppo, produce un surossido. Si può anche ottenerla facendo fondere una parte di potassio con 1,4 di idrato potassico; e l'acqua dell'idrato trovasi allora decomposta, si svolge gas idrogeno, si formano 2,3 parti di potassa anidra. Essa è bianca, alquanto grigiastra. Si fonde ad un calore rovente, e si volatilizza a temperatura molto elevata. La massa fusa è dura, la sua spezzatura concoide; il suo peso specifico superiore a quello dell' idrato. Si unisce all' acqua colla maggior violenza; se i due corpi vennero adoprati in giuste proporzioni, l' idrato che ne risulta prova la fusione ignea e diviene rovente. La potassa anidra è composta di 83,5 parti di potassio e 16,95 di ossigeno; vale a dire 100 parti di metallo assorbono 20,409 parti di ossigeno per produrla.

Si ottiene l' *idrato potassico* ogni qual volta si cerca di ottenere la potassa depurata dalle altre sue combinazioni. Passo a far conoscere brevemente il metodo che si segue per ritrarla dalle legne.

Le ceneri della più parte delle piante danno potassa quando si liscivano coll'acqua. Molti paesi abbondanti in boschi, come la Svezia, la Polonia, la Russia e l'America del norte, fabbricano quest'alcali in grande. Si riduce moltissimo legno in ceneri, che si lavano, prima con acqua fredda, poi con acqua bollente. La potassa, unitamente a tutti gli altri sali contenuti nelle ceneri, resta disciolta; le terre rimangono separate. Si evaporano le soluzioni fino a secchezza, e si ottiene a tal modo un sale nero, che s' imbianchisse poi colla calcinazione; indi si mette in commercio sotto il nome di *potassa calcinata*.

La potassa del commercio non è pura. L'alcali vi si trova combinato in parte coll'acido carbonico, in parte coll' acido silicico, e me-

scolato coi sali della cenere, che consistono principalmente in solfato e in cloruro potassici, e talvolta anche una piccola quantità di carbonato sodico (1).

Per ottenere la potassa pura fino ad un certo punto, la si fa disciogliere nell' acqua bollente, si feltra la soluzione e si evapora finchè cristallizza. I sali stranieri si depongono, e quando, dopo varie evaporazioni, non si formano più cristalli, si evapora la lisciva rimanente a secchezza in un bacino di ferro ben lucido. Un metodo di purificar la potassa, più pronto, ma che cagiona maggiori perdite, è quello di versare sopra di essa un peso uguale al proprio di acqua fredda di pioggia, lasciarla per due giorni, mescendo di tratto in tratto, feltrando poscia la soluzione ed evaporando a secchezza. Questo metodo viene usato nelle farmacie; ma non ispoglia interamente la potassa dai sali che vi si trovano uniti, e vi lascia d'altronde tutto l'acido silicico che conteneva.

Quando occorre una potassa perfettamente pura ad uso di espe-

(1) Benchè avrò occasione, nella chimica vegetale, di offrire la composizione delle ceneri di differenti specie di legno, credo utile in questo luogo ricordare, che la potassa del commercio contiene tutti i sali solubili della cenere del legno impiegato, e che essi possono molto variare, secondo le differenti specie di legno nonchè secondo il terreno in cui vegetarono.

Dietro le ricerche di *Berthier*, la potassa, tratta dalle specie di legno più comuni, varia nella sua composizione come segue.

	QUERCIA	TIGLIO	BETULA	ABETE	PINO
Potassa con più o meno soda	64,1	60,64	79,5	65,4	47,60
Acido carbonico.	24,0	27,42	17,0	30,2	20,75
—— solforico	8,1	7,53	2,3	3,1	12,00
—— idroclorico	0,1	1,80	0,2	0,3	6,60
—— silicico	0,2	1,61	1,0	1,0	1,33

rienze di chimica, bisogna ottenerla in altra maniera. Si uniscono esattamente insieme due parti di surtartrato potassico (cremore di tartaro) e una parte di nitrato potassico ben puro (nitro), si brucia il miscuglio in una padella di ferro, che si riscalda prima finchè il fondo comincia a roventare; poi vi si getta la materia per piccole porzioni, che si lasciano bruciare l'una dopo l'altra. L'acido tartrico, che, oltre l'ossigeno, contiene carbonico ed idrogeno, brucia a spese dell'ossigeno dell'acido nitrico; di maniera che questi acidi si decompongono reciprocamente: la potassa, colla quale erano combinati, rimane, mescolata peraltro con una certa quantità di carbone proveniente dall'acido tartrico. Si può anche bruciare il cremor di tartaro solo, finchè la massa diviene bianca; si ottiene a questo modo una potassa ugualmente pura. Questo metodo ha il vantaggio di somministrare un prodotto nel quale non vi è sal marino; mentre il nitro sovente ne contiene alcun poco. Ma la combustione non dee farsi in crogiuoli di gres o di argilla; perchè allora la potassa conterrebbe acido silicico o allumina. La massa carbonosa che ne risulta si scioglie con acqua; si feltra la soluzione e si evapora in un vase d' argento o di ferro.

La potassa così ottenuta è priva, a dir vero, di qualunque base salificabile straniera; ma è anche combinata coll'acido carbonico dal quale bisogna spogliarla, rendendola caustica. Ecco come si procede a tale oggetto. Si prende una parte di carbonato potassico privato colla calcinazione da tutte le materie organiche che vi possono aderire; si fa disciogliere in sette a dodici parti di acqua, in vase di ferro polito. Se la dissoluzione non è limpida, si lascia in riposo, affinchè si schiarisca; poi si decanta. La feltrazione non può consigliarsi, perchè la potassa concentrata discioglie facilmente alcune porzioni di carta, le quali fanno che, ridotta allo stato caustico, prenda una tinta gialla o brunastra. Si fa bollire il liquor chiaro in vase di ferro; mentre bolle, vi si aggiungono poco a poco piccole porzioni d'idrato calcico ridotto in poltiglia liquida con un poco di acqua. Si

procede in modo che queste aggiunte successive non interrompano l'ebollizione; ogni volta si lascia la lisciva bollire alcuni minuti prima di versarvi una nuova quantità di calce. Una parte e mezza d'idrato calcico puro è più che bastante per ispogliare dell'acido carbonico una parte di carbonato potassico. Si preferisce, per ottenere la calce, un calcareo puro, e meglio il marmo bianco che si calcina e si bagna con acqua stillata, per cui si riscalda e si sfiora; dopo si aggiunge nuova acqua per ridurla in poltiglia chiara. Quando si è aggiunta circa la metà dell'idrato calcico, si prende una piccola quantità del liquore bollente, tutto al più un cucchiaio da caffè: si diluisce con poca acqua, si feltra per carta, e si versa in un acido, nell'acido nitrico, per esempio. Se mescendo il liquore non si produce più effervescenza, cioè a dire non si svolge menomamente acido carbonico, ciò prova che la lisciva è bastantemente caustica; diversamente bisogna continuare l'operazione, finchè, esperimentando nuova quantità di lisciva, non si produca più effervescenza. Devesi sempre, in quest'esperienza, versare l'alcali nell'acido, perchè l'effervescenza si manifesta così immantinente; in vece, facendo all'opposto, l'alcali caustico si satura il primo, ed è forza aggiungere un eccesso di acido per determinare il fenomeno dell'effervescenza. Un altro mezzo, più sensibile e meno costoso, per assicurarsi della causticità della lisciva, è mescere una porzione del liquido alcalino con un eguale volume di acqua di calce. Se contiene carbonato non decomposto, questo produce un precipitato di carbonato calcico, che rende latteo il liquore.

Due motivi esigono che si trattenga continuamente l'ebollizione nel corso di questo lavoro. Il primo è, che il carbonato calcico che si forma in tal caso è granelloso e pesante, per cui cade al fondo del vase; l'altro, che la massa precipitata ha tempo di agglomerarsi, allorchè l'ebollizione o il movimento da essa cagionato, cessa, e allora questo movimento non può più farsi che a scosse e difficilmente. Se si aggiungesse tutta la calce ad un tempo, e si riscaldasse poi il li-

quore, fino a farlo bollire, si otterrebbe il carbonato calcico sotto forma d'una massa voluminosa, che riterrebbe la lisciva come una spugna, in maniera che difficilmente si potrebbe separarnela. Allorchè l'assaggio indica che il liquore è perfettamente caustico o scevro di acido carbonico, si lascia raffreddare, affinchè la maggior parte della calce si precipiti, avendo attenzione di ben cuoprire il vase, per impedire la rinnovazione dell'aria; poi la si versa in un fiasco, ove si lascia schiarire completamente; si netta bene il collo del fiasco e si ottura.

In questa operazione, la calce calcinata, cioè a dire esente di acido carbonico, si combina con quello della potassa, e forma un sale insolnbile nell'acqua; cosi l'alcali resta disciolto nel liquido, perfettamente caustico, spoglio cioè di acido carbonico, ma allo stato di idrato. Peraltro, siccome bisogna impiegare più calce che non ne occorre per saturare l'acido carbonico della potassa, una parte di tale calce eccedente resta disciolta nella lisciva caustica. Questa però non ne discioglie più che non farebbe l'acqua sola, e versandovi goccia a goccia una soluzione di carbonato potassico, finchè non si produca più precipitato, la si spoglia di tutta la calce. Può accadere il tal caso che si aggiunga un poco troppo di carbonato alcalino; ma non ne risulta nessuno inconveniente. Schiarito il liquore, si decanta e si evapora rapidamente in un bacino d'argento, o in una caldaia di ghisa polita, fino a secchezza; o finch'essa sia al grado di concentrazione che si desidera. Se si vuole avere la potassa secca, bisogna riscaldarla con precauzione, in un crogiuolo d'argento, finchè sia allo stato di fusione rossa.

Si può anche procurarsi la potassa caustica a miglior prezzo, servendosi del mezzo seguente: si prende la potassa di commercio purificata; si rende caustica trattandola colla calce calcinata, come è detto, e si evapora rapidamente il liqoore, fino a consistenza di miele. Allora vi si versa sopra una quantità di alcoole uguale al terzo del peso primitivo della potassa; si mesce bene il miscuglio, si fa bollire alcuni minuti, e si versa in un fiasco con turacciolo

smerigliato. Il liquore si divide poco a poco in tre strati. L' inferiore è composto di solfati potassico e calcico secchi; il medio è una soluzione acquosa di cloruro potassico, di carbonato e di solfato potassici; lo strato superiore è una soluzione alcoolica di idrato potassico d' un color giallo bruno. Si separa quest' ultima con un sifone, si fa bollire rapidamente in un vase d' argento o di ferro polito finchè si cuopre d' una crosta dura e carbonosa che sopranuota ad un liquido scolorito di consistenza oleosa. Questo versasi allora sopra una piastra di ferro fredda, ove si solidifica col raffreddamento: oppure si travasa in un crogiuolo d' argento e si fa addensare fino alla fusione rossa. Nel primo caso, l' idrato potassico contiene acqua di cristallizzazione, e non ne contiene nel secondo. La potassa solidificata si conserva in un fiasco di vetro con turacciolo smerigliato.

Questo metodo ha il vantaggio di spogliar la potassa da tutti i solfati: ma l' alcoole discioglie un poco di cloruro potassico, unitamente all' idrato; quando la crosta carbonosa comparisce alla superficie del liquore evaporato, si forma un poco di acido carbonico proveniente dalla decomposizione dell'alcoole; di maniera che una piccola quantità di carbonato potassico si mesce all' idrato. Si può anche impiegar questo metodo utilmente per migliorare una potassa caustica imperfettamente pura od in parte carbonata.

L'affinità della potassa per l' acqua, è tale che non si può spogliarla col mezzo del calore da quella che la costituisce allo stato d' idrato. Questo si fonde prima di arroventarsi, e quando è giunto alla fusione rossa, si volatilizza, se l'operazione si fa in vase aperto, e spande vapori bianchi che hanno un odore alcalino. L' acqua non può dunque essere separata dalla potassa che per l' aggiunta d' un altro corpo ossidato col quale l' alcali si combina; o per l' azione d'un corpo combustibile, che scaccia l' idrogeno in luogo del quale si combina coll' ossigeno e colla potassa. Ora, nell' uno e nell' altro caso, si ottiene la potassa combinata con un altro ossido.

Nell' idrato potassico, l' acqua e l' alcali contengono tanto ossigeno l' una che l' altro ; il che, per cento parti d' idrato consiste in 84 di potassa e 16 di acqua. Si può per altro combinare l'idrato senza che perda la sua forma solida con maggior quantità d' acqua ancora ; la quale dev' essere considerata come acqua di cristallizzazione. Si ottiene questa combinazione allo stato cristallizzato, evaporando una soluzione d' idrato potassico, finchè sia concentratissima, e lasciandola poi molto tempo in riposo, in un vase chiuso e in un luogo fresco. La quantità di quest' acqoa di cristallizzazione non è ancor conosciuta.

L' idrato potassico, cristallizzato o fuso, attrae l'umidità dell'aria, e si risolve prontamente in liquido anche la temperatnra di — 12 gradi. Quando si fa discioglìere l'idrato fuso nell'acqua, si svolge calore: se la quantità d'acqua è piccola, esso s' innalza oltre il punto di ebollizione dell'acqua. L' idrato cristallizzato, mescolato colla neve produce freddo.

L' idrato potassico attrae anche l'acido carbonico all'aria. In vasi aperti comincia a liquefarsi, poi convertesi poco a poco in bicarbonato potassico. Ma quando conservasi in vasi mal chiusi, ricuopresi di una crosta bianca e molle composta di carbonato alcalino divenuto umido.

Esso ha un sapore acre, bruciante, e distrugge al momento la pelle della lingua, si molto concentrato che poco. Quando trovasi imbrattato di sostanze organiche, acquista un odor forte e disaggradevole ; quello che caratterizza la lisciva ordinaria. Discioglie le sostanze animali, come i peli, la seta, ec. nonchè gli oli grassi, e si converte, con questi ultimi, in sapone bianco o verde. Perciò diedesi il nome di *lisciva de' saponai* alla soluzione concentrata di potassa caustica. Discioglie anche il solfo, e diversi solfuri metallici. Gli acidi disciolgono l' idrato senza effervescenza, come ho già detto, perchè non contiene più acido carbonico. Discioglie l' allumina, e, colla fusione, l'acido calcico con cui forma il vetro. Per-

ciò non devesi evaporare la sua soluzione concentrata in vasi di vetro, poichè gl' intaccherebbe e ne discioglierebbe la silice. Questa proprietà procede sì lungi che, quando si conserva una soluzione acquosa d' idrato potassico in un fiasco di vetro con turacciolo smerigliato, e vi s' insinua un poco di liquore fra il turacciolo e il collo del vase, il vetro trovasi intaccato in questo luogo, quantunque l' idrato non eserciti alcuna azione sulle pareti stesse del fiasco, perchè sono preservate dalla politura della loro superficie; si forma fra il turacciolo e il fiasco una nuova combinazione che acquista in poco tempo, tale solidità, che non è più possibile ritrarne il turacciolo; e bisogna rompere il collo del fiasco quando si vuole adoperare il liquore che contiene. Siccome la soluzione d' idrato potassico nell' acqua è un reagente, di cui non si può dispensarsi nelle sperienze di chimica, bisogna sempre averne una certa quantità a sua disposizione. La miglior maniera di conservarlo consiste, dopo aver versato il liquore nel fiasco, a ben asciugare il collo e il turacciolo, e ungerli con sevo, affinchè il vase sia chiuso ermeticamente. Ogni qualvolta abbisogna, lo si trae, aspirandone la quantità necessaria col mezzo di una *pipetta*, che è un tubo di vetro sottile, e soffiato in bolla ad una sua parte media; si trae la pipetta, in modo di non lasciar cadere alcuna goccia del liquido sul turacciolo, nè sulla bocca del fiasco. Allorchè un fiasco comincia ad essere attaccato da una soluzione alcalina tenutavi per lungo tempo, il vetro è ordinariamente pieno di piccole fessure, e se si travasa il liquore in un altro fiasco, trovasi che la sua faccia interna perdette la pulitura.

È utile soventè conoscere la quantità di potassa contenuta nelle dissoluzioni di quest' alcali. Perciò si sono costrutte, dietro il peso specifico di questi diversi liquori, alcune tavole speciali, tra le quali la seguente di Dalton è quella che sembra più accostarsi alla verità,

PESO specifico della dissoluzione.	QUANTITA' d' alcali ch' essa contiene in cento parti.	PESO specifico della dissoluzione.	QUANTITA' d' alcali ch' essa contiene in cento parti.
1,68	51,2	1,33	26,3
1,60	46,7	1,28	23,4
1,52	42,9	1,23	19,5
1,47	39,6	1,19	16,2
1,44	36,8	1,15	13,0
1,42	34,4	1,11	8,5
1,39	32,4	1,06	4,7
1,36	29,4		

L' uso della potassa nelle arti è estesissimo. In farmacia si prepara con meno cura, sotto il nome di pietra da cauterio, un idrato fuso che serve di caustico. Si sono anche amministrate internamente contro la pietra vescicale, e, come contravveleno, le soluzioni d' idrato potassico, diluite d' acqua, e mescolate con sostanze mucilagginose.

3.° *Surrosido di potassio.* Si ottiene, secondo Gay-Lussac e Thenard, bruciando il potassio nel gas ossigeno, sopra un pezzo di cloruro potassico fuso, o sopra una piastra d' argento. Non si può bruciare il metallo, sul platino, che si ossiderebbe, nè sul vetro, che ne sarebbe decomposto. Secondo Dawy, si ottiene questo surossido trattando il potassio con nitro fuso ; ma allora non è puro, perchè un eccesso di potassio fa che trovasi mescolato di potassa, e un eccesso di nitro vi lascia un ossido nitrico

Il surossido di potassio è giallo. Si fonde al calore rovente, e acquista, col raffreddamento, una testura scagliosa e cristallina. Mescolato e riscaldato con corpi combustibili, produce una de-

tonazione più o meno violenta. Il gas idrogeno non agisce sul surossido di potassio che a proporzione che si fanno riscaldare insieme; allora il gas è assorbito senza sviluppo di luce, e formasi molta acqua. L'acido solforico e l'ossido nitroso nel quale si riscalda, si convertono in acidi solforico e nitrico, che saturano l'alcali. Il gas ammoniaco si decompone nelle stesse circostanze, con produzione di acqua e di gas nitrogeno. Quando si irrora con l'acqua, questa scaccia l'ossigeno che lo costituisce un surossido; svolge gas ossigeno; l'idrato potassico si discioglie nell'acqua. Il surrosido si forma sovente allorchè si fonde l'idrato potassico in un crogiuolo d'argento scoperto, operazione nella quale l'ossigeno dell'aria atmosferica scaccia l'acqua e prende il suo posto. Ne viene che quando si è fuso l'idrato patassico ad un fuoco violento, accade frequentemente ch'egli si discioglie nell'acqua con viva effervescenza: il gas che si svoglie in questo caso è ossigeno. Se si mesce un olio grasso col surrosido, si forma una massa bianca ed emplastrica. Il potassio è combinato in quest'ossido, con tre volte altrettanto ossigeno che ne contiene la potassa. Esso è dunque composto di 62,02 parti di potassio, e 37,89 di ossigeno, cioè a dire 100 parti di potassio ne assorbono 61,238 di ossigeno per produrlo.

Solfuri di potassio. Il potassio si combina avidamente collo zolfo in più proporzioni definite. Il solfuro potassio era conosciuto altre volte sotto il nome di *fegato di solfo*, e si considerava come una combinazione di potassa e di solfo. Berthollet, il primo, fece vedere che la sua dissoluzione nell'acqua contiene solfato potassico. Egli pensava che la potassa fusa e solforata, come allora si credeva, provasse una decomposizione parziale per effetto dell'acqua; che una parte del solfo si ossidasse a spese di questa, e un'altra producesse gas solfido idrico, combinandosi coll'idrogeno reso libero. Dietro ciò, la dissoluzione di potassa trattata col solfo doveva essere un miscuglio di solfato potassico, con solfuro

idrogenato di potassa, cioè dire con una combinazione, nella quale il solfo e il solfido idrico saturavano ad un tempo l'alcali. Questa ipotesi venne ammessa generalmente fino al 1817; epoca in cui Vauquelin manifestò l'opinione che nella formazione del fegato di solfo, il solfo ripristina una porzione della potassa, per formare acido solforico col suo ossigeno; mentre il potassio ripristinato produce un solfuro di potassio combinandosi col rimanente del solfo. Egli fece a tal proposito alcune sperienze che, quantunque molto interessanti, lasciarono tuttavia la questione indecisa; ma in seguito venne risoluta in suo favore.

Si può ottenere il solfuro di potassio a differenti gradi di saturazione, e con diversi metodi.

Quando si riscalda il potassio col solfo, si produce un fuoco vivissimo nel momento in cui l'unione si opera. I gradi di combinazione sono numerosi. Non se ne contano meno di sette; due dei quali per altro sembrano essere combinazioni fra due altri gradi differenti di solforazione.

1.° *Solfuro potassico.* Si ottiene ripristinando il solfato potassico col carbone, in vasi chiusi, oppure facendo roventar dolcemente il solfato potassico in un tubo di vetro o di porcellana, attraverso il quale si dirige una corrente di gas idrogeno. In quest' ultima operazione si svolge dell' acqua, il sale diviene prima rosso, poi si fonde in una massa nerastra ed opaca. Allorchè non formasi più acqua, l' acido è decomposto; lo è pure la potassa; e il solfuro è prodotto. Dopo il raffreddamento, ha un colore rosso carico, analogo a quel del cinabro, ed è cristallino nella sua spezzatura. Non è combustibilissimo. Esposto alla fiamma del cannello feruminatorio, diviene di un rosso vivo per un istante, ma non tarda a cuoprirsi d' una pellicola di solfato potassico, e cessa di bruciare. Ma se si mesce esattissimamente il solfato potassico, con molto più carbone che non occorre per ridurlo allo stato di solfuro, e si faccia roventare fortemente la massa in una storta, il solfuro potas-

sico, che ottiensi a questa maniera, è capace d' infiammarsi spontaneamente quando si espone all' aria, per cui è detto piroforo. Secondo Gay-Lussac, due parti di solfato potassico e una di nero fumo producono un piroforo, la cui menoma particella brucia scintillando nell' aria. Questa grande infiammabilità dipende dalla estrema divisione del solfuro potassico; mentre il carbone, interposto fra le sue molecole, impedisce che si consolidi. Io avrò occasione di far vedere, parlando del ferro, che può esso pure divenire un piroforo, quanto grande sia la differenza d' infiammabilità dei corpi combustibili, secondo ch'essi sono eccessivamente divisi od uniti in massa.

Il solfuro potassico attrae l'umidità dell' aria, e si converte in un liquido giallastro. Si discioglie nell'acqua senza colorirla.

Per ottenere il solfuro potassico per via umida, si prende una soluzione di potassa caustica, che si divide in due uguali porzioni; si satura perfettamente una di queste porzioni con solfido idrico, e si scaccia il solfido in eccesso, che può esser disciolto nel liquido, riscaldando questo in una storta attraverso la quale si fa passare il gas idrogeno; si mesce allora l'altra porzione di alcali caustico con questo liquore. La prima porzione si trova convertita da principio in solfuro, poi in solfo idrato potassico, per l' assorbimento d' una quantità di solfido idrico, uguale a quello che lo aveva decomposto primieramente. Se allora si aggiunge alcali libero, questo è convertito in solfuro potassico dal solfido idrico, senza che resti alcun eccesso nè dell'uno nè dell'altro. Continuando ad evaporare la soluzione nel gas idrogeno, si ottiene un liquore denso affatto scolorito, che non può cristallizzare. Aggiungendo piccola quantità di alcoole, si separa il solfuro potassico, sotto forma d' un liquido denso, oleoso, che viene disciolto da maggior quantità d' alcoole. Se l' aria non venne perfettamente esclusa, rimane un poco d' iposolfito potassico non disciolto. Il solfuro potassico, così ottenuto, ha un sapore fortemente alcalino, indi epatico: ma non leva la epidermide della

lingua come fa la potassa. Colorisce in azzurro la carta di tornasole arrossata. Gli acidi lo decompongono tanto allo stato liquido che al solido, e svolgono un gas solfido idrico senza lasciare solfo, Il potassio si ossida a spese dell' acqua, e l'idrogeno reso libero satura esattamente il solfo. Peraltro è raro che il solfuro potassico, ottenuto per via secca, sia tanto puro che gli acidi non ne precipitino alcuni fiocchi di solfo. Imperciocchè, nel tempo in cui si prepara, una certa quantità di potassa si combina col vetro, per cui risulta che il solfo dell'acido solforico, corrispondente a questa quantità di alcali, si riversa sopra una porzione del solfuro potassico, e lo porta ad un grado più elevato di solforazione. La dissoluzione del solfuro preparato per via secca, non contiene traccia di acido solforico, e si ottiene, nella preparazione, tutta l'acqua corrispondente all' ossigeno dell'acido e a quello dell'alcali. Ciò chiaramente dimostra che il solfuro non è la potassa solforata, e che l' acido solforico, che trovasi allorchè si prepara il fegato di solfo al solito modo, facendo cioè fondere la potassa col solfo, non può essere prodotto dall' azione dell' acqua. Il solfuro potassico si combina col solfido idrico, col solfido carbonico e colla più parte dei solfuri metallici elettronegativi; combinazioni delle quali parlerò offrendo la storia dei solfosali di potassio.

2.° *Bisolfuro di potassio*. Si ottiene disciogliendo il solfoidrato potassico saturato nell'alcoole; lasciando il liquore all' aria finchè comincia a intorbidarsi alla superficie; ed evaporandolo poi a secchezza nel vuoto. Facilmente si fonde; dopo essersi solidificato, ha una tinta arancia, ma senza tessitura cristallina. Questa combinazione deve la sua origine all'idrogeno del solfido idrico, che si ossida a spese dell'aria. Si preferisce una soluzione alcoolica, perch'essa s'intorbida allorchè il solfo incomincia ad acidificarsi; ciocchè non accade colla soluzione acquosa.

In questo bisolfuro, il potassio è combinato con due volte altrettanto solfo ch'esso ne contiene nel solfuro potassico, e, se venisse ossidato interamente, ne risulterebbe un bisolfato potassico.

Trisolfuro di potassio. Si ottiene puro, dirigendo i vapori del solfido carbonico sul carbonato potassico roventato al fuoco, finchè si svolge un gas non condensabile pel raffreddamento. Si ottiene più facilmente, ma mescolato con solfato potassico, facendo fondere cento parti di carbonato potassico comune ed anidro con 53,22 di solfo, o anche meno in un vase di vetro, e mantenendo il miscuglio in fusione, al rosso nascente; finchè l'ebollizione prodotta dallo sviluppo del gas acido carbonico sia cessata e la massa coli tranquillamente. In quest'operazione, un decimo del solfo impiegato si combina coll'ossigeno dei tre quarti della potassa; produce una quantità di acido solforico, esattamente bastante a saturare la quarta parte rimanente d'alcali. Ne segue che, quando si produce il fegato di solfo, facendo fondere il solfo con un alcali o con una terra alcalina, i tre quarti dell'alcali si convertono sempre in solfuro. Questa combinazione è nera ed opaca quando è fusa; ma raffreddata, essa ha un colore epatico, e somiglia perfettamente al fegato di solfo ordinario. Se si aggiunge meno di 58 parti di solfo, una certa quantità del carbonato resta senza decomporsi, e si mesce intimamente col solfo, nella fusione; di maniera che questo può esser fuso tanto col carbonato che col solfato potassico. Se si fa riscaldare il miscuglio di questo solfuro di potassio con carbonato potassico fino al rosso bianco, entra di nuovo in ebollizione, si svolge gas acido carbonico, ed il solfo si combina col potassio, in maniera di produrre il bisolfuro. Bisogna osservare, a questo proposito, che il vetro è intaccato nel tempo stesso dalla potassa, e che, se l'esperienza si eseguisse in vasi metallici, il metallo si convertirebbe in solfuro a spese del solfuro di potassio: ne segue che il bisolfuro di potassio non può giammai esser puro con questo metodo.

Il trisolfuro di potassio contiene tre volte altrettanto solfo che ne contiene il solfuro potassico; ed è proporzionale al surossido del metallo nel rapporto della composizione.

4.° *Quadrisolfuro di potassio.* Per ottenerlo, si fanno passare i vapori di solfido carbonico sopra il solfato potassico rovente, fino a che non si svolga più gas acido carbonico. Si può anche far fondere il car-

bonato potassico col solfo in eccesso, e, dopo avere scacciato il solfo eccedente col mezzo del calore, dirigere una corrente di gas solfido idrico sul fegato di solfo ancora rovente, finchè tutto il solfato potassico, che vi si trova unito, sia stato decomposto dal gas.

Questo solfuro rassomiglia al fegato di solfo ordinario per le sue proprietà fisiche, e contiene quattro volte altrettanto solfo che il primo.

5°. *Persolfuro di potassio* (1). Per ottenerlo, si fanno fondere 100 parti di carbonato potassico con almeno 94 parti di solfo. La combinazione si opera già al calore del solfo fuso. Lo sviluppo del gas acido carbonico fa che la massa abbia molta tendenza a sormontare fuori del vase. Se il carbonato potassico non è perfettamente anidro, si svolge gas solfido idrico, unitamente al gas acido carbonico. Se si mette solfo in eccesso, questo si separa stillando, dopo che si è operata la combinazione. Si ottiene, come ho già detto, un quarto della potassa convertita in solfato; mentre gli altri tre quarti formano un solfuro, nel quale il potassio è combinato con cinque volte altrettanto solfo che nel solfuro potassico. Quest'è il *fegato di solfo* ordinario: 100 parti di carbonato potassico puro ne forniscono 162,5 di fegato di solfo, contenente 31,5 parti di solfato potassico e 131 di persolfuro di potassio. Onde ottenere quest'ultimo esente di acido solforico, basta prendere l'uno o l'altro dei gradi inferiori di solforazione preparati col mezzo del solfido idrico e del solfido carbonico, e farlo fondere in un vase distillatore, con solfo in eccesso, finchè il solfo eccedente sia distillato.

Il persolfuro di potassio non è suscettibile di combinarsi, mediante la fusione, con maggior quantità di solfo; poichè facendo fondere questi due corpi insieme, poi lasciandoli posare, l'uno si separa dal-

(1) Lo chiamo *persolfuro*, perchè la parola che distingue il numero cinque è di un uso difficile, e perchè già adoperasi talvolta la particella *per* a indicare il più alto grado di combinazione.

l'altro, e il solfo si riunisce alla superficie sotto forma d' uno strato bene distinto.

Questo persolfuro ha un colore epatico carico, per cui fu detto *fegato di solfo*. Attrae l'umidità dell'aria, e diffonde nel tempo stesso un leggero odore di solfido idrico, dipendente dall'azione dello acido carbonico. Quando conservasi in fiaschi male otturati, diviene poco a poco bianco alla superficie, soggiacendo per l'ossidazione ad un cangiamento del quale parlerò in seguito. Gli acidi ne svolgono un solfido idrico, e ne precipitano un solfo bianco (*sulphur precipitatum*). Allorchè si versa poco a poco la sua soluzione nell'acido idroclorico non troppo concentrato, si vede separarsi poco a poco l'ipersolfuro d'idrogeno oleoso, di cui ho parlato precedentemente (p. 197). Tutti i metalli che si fanno riscaldare con esso, ad una temperatura molto elevata, lo privano del suo eccesso di solfo, passano allo stato di solfuro, e molti si combinano sotto questa forma col solfuro potassico. Adoprasi il persolfuro di potassio in medicina.

Oltre questi cinque gradi di solforazione, se ne possono ottenere ancor altri due.

L'uno è intermedio fra il trisolfuro e il quadrisolfuro. Si ottiene facendo passare una corrente di gas solfido idrico sopra il solfato potassico rovente, finchè più non producesi acqua per la mutua reazione del gas e del sale. Dopo il raffreddamento, questo solfuro è trasparente e di un bellissimo colore di vino rosso. Contiene tre volte e mezzo altrettanto solfo che il primo. Nella sua formazione si depone sempre del solfo nel tubo che conduce il gas eccedente, e nel tempo stesso dell'acqua; ciò più non avviene quando la composizione del sale è compiuta. È chiaro, dietro questo, che tale combinazione dev'essere definita, senza di che tutto il solfo del gas decomposto si unirebbe al potassio. Ma io non deciderò la quistione di sapere se devesi considerarla come un grado separato di solforazione, o soltanto come una combinazione di due differenti solfuri, per esempio di bisolfuro e persolfuro, in proporzione che ambidue contengano la medesi-

ma quantità di potassio; sorta di composizione di cui altri metalli ci forniranno pure gli esempj

L'altro grado di solforazione è medio fra il quadrisolfuro e il persolfuro; sembra essere composto di questi due in una tal proporzione, ch'essi contengano parimenti una eguale quantità di potassio. Si ottiene mescendo il quadrisolfuro con solfo, facendo dolcemente roventare il tutto in una corrente di gas solfido idrico, finchè non distilli più solfo. Contiene quattro volte e mezza altrettanto solfo che il solfuro potassico.

A tal modo abbiamo 7 gradi di solforazione del potassio, nei quali il solfo sta al metallo come 1, 2, 3, $3\frac{1}{2}$, 4, $4\frac{1}{2}$, 5, o come 2, 4, 6, 7, 8, 9, 10. Ignorasi anche se, nell'ultima serie, i gradi corrispondenti a 5 esistano o no realmente.

Quando si tratta il solfuro di potassio coll'acqua, esso o si discioglie senza provar cangiamento, o il potassio si converte in potassa a spese dell'acqua, il cui idrogeno si unisce al solfo e con esso resta combinato alla potassa. Ho già detto, all'articolo degli idroacidi, che l'esperienza non ci fornisce alcun dato per decidere quale delle due ipotesi sia vera. Io diedi la preferenza alla prima, secondo la quale gli idroacidi son decomposti dalle basi salificabili, e in conseguenza il solfuro di potassio si discioglie nell'acqua senza decomporsi. Tale preferenza sembra meglio giustificata in questa combinazione che in tutte le altre di un idroacido; conciossiachè, nel caso contrario, saremmo obbligati di ammettere altrettanti acidi idrosolforici, quanti sono i gradi di solforazione del potassio; e tutti i solfuri metallici elettro negativi che producono, col solfuro potassico, un corpo solubile nell'acqua, dovrebbono egualmente costituire altrettanti idroacidi particolari, composti di un metallo elettro-negativo, di solfo e d'idrogeno. Noi evitiamo simili spiegazioni, la cui esattezza non è ancora provata, ammettendo che i diversi gradi di solforazione del potassio sono solubili nell'acqua senza provare il menomo cangiamento; e questa solubilità in un liquido ossidato non ha nulla di ripugnante, poichè sappiamo,

da quanto precede, che il solfuro di potassio può esser fuso tanto col solfato che col carbonato potassici. V'è di più: le sperienze col cannello ferruminatorio c'insegnano, che piccolissime quantità di solfuro di potassio o di sodio, possono colla fusione essere unite al vetro ordinario, e comunicargli il loro colore.

Il solfuro di potassio può esser prodotto tanto colla fusione che colla ebollizione dell'idrato potassico unito al solfo. Nel primo caso, se si fa fondere l'idrato potassico cristallizzato, a dolce calore, con una quantità di solfo insufficiente a saturarlo, il solfo si discioglie in mezzo ad uno svolgimento di gas. L'effervescenza non è cagionata che da vapori acquei che s'involano. Si separa una quantità d'un sale bianco, che galeggia alla superficie della massa fusa. Questa è giallastra; ma, pel raffreddamento, diviene più o meno rossa, secondo che l'eccesso di potassa è più o meno considerabile. Questo colore indica che, in tal caso, si è formato un solfuro potassico, e che il solfo ha decomposto la potassa non già l'acqua; poichè, se si fosse formato un solfo idrato potassico, la massa fusa sarebbe senza colore. Il sale che nuota alla superficie del miscuglio fuso è un iposolfito potassico. Le sperienze dimostrarono che non si produce giammai il solfito, mentre si forma il solfuro di potassio.

Allorchè si fa bollire il solfo con una dissoluzione di potassa caustica, si discioglie, il liquore diviene giallo, e contiene un miscuglio d'iposolfito potassico e di solfuro di potassio. La menoma quantità di solfo basta per colorire il liquido. Sembra dunque che, quando si discioglie il solfo in una lisciva di potassa con eccesso di alcali, non si formi il solfuro potassico, ma bensì un grado superiore di solforazione, che non si è peranco potuto determinare colla esperienza. Se si fa bollire la soluzione con più solfo ch'essa non può discioglierne, si ottiene un persolfuro di potassio; i tre quarti della potassa si convertono in solfuro e un quarto si combina con una quantità d'acido iposolforoso che contiene tre volte altrettanto ossigeno dell'alcali. Allorchè si versa una soluzione concentrata bollente di questo solfuro

di potassio in un vase che presenti una gran superficie, essa molto s'intorbida, e deponesi solfo; non perchè si raffreddi, ma per l'azione dell'aria che converte una porzione del solfuro di potassio in iposolfito potassico, con precipitazione del solfo eccedente. Se si lascia il liquore raffreddarsi nel vase chiuso che ha servito a prepararlo, non vi prova alcuna alterazione. Non sembra che siasi cercato se fosse possibile renderlo cristallizzabile, evaporandolo fuori del contatto dell'aria.

Il persolfuro di potassio è solubile nell'alcoole. La dissoluzione può discogliere una maggior quantità di solfo coll'ebollizione; ma ignorasi se dipenda perchè si formi allora un grado di solforazione più elevato, e soltanto per la facoltà dissolvente dell'alcoole. Se versasi un poco di acqua in questa dissoluzione saturata, essa s' intorbida, e si precipita del solfo.

Quando si espone all'aria una soluzione di solfuro di potassio nell'acqua, il potassio e il solfo si ossidano simultaneamente, in maniera di produrre un iposolfito potassico, nel quale l'acido e la base contengono eguale quantità d'ossigeno. Il solfuro potassico è il solo grado di solforazione che provi questa decomposizione senza intorbidarsi; tutti gli altri lasciano precipitare il solfo eccedente che contengono. Finchè la dissoluzione conserva una tinta gialla non si forma che un iposolfito potassico: ma al momento in cui il solfo si precipita, l'iposolfito si ossida, e si converte in solfito; il quale dal suo canto si trasforma ben tosto in solfato, continuando sempre il liquore a restar neutro, perchè in questi tre sali neutri la proporzione relativa di solfo e di potassio è la stessa.

Una dissoluzione alcoolica di solfuro di potassio, chiusa in un fiasco imperfettamente otturato, si copre alla superficie d'iposolfito potassico, in cristalli bianchi, finchè l'alcoole finisce con essere talmente saturato di solfo libero, ch'esso non può discioglierne maggiormente, al qual momento il solfo e l'iposolfito cristallizzano insieme. Se si è disciolto il secondo e il terzo solfuro di potassio in alcoole fortissimo,

ottiensi grande quantità di sale cristallizzato, anche prima che il solfo cominci a separarsi.

Fosfuro di potassio. Il potassio e il fosforo riscaldati insieme nel gas nitrogeno, nel gas idrogeno o nel vuoto, si combinano con isviluppo di luce. Riscaldato nel gas fosfuro triidrio, il potassio s'infiamma, brucia, e si unisce al fosforo, lasciandovi gas idrogeno puro. La combinazione, quando contiene un eccesso di fosforo, ha una tinta di cioccolato senza splendore metallico. Allorchè si riscalda il fosfuro di potassio in una corrente di gas idrogeno, finchè tutto il fosforo in eccesso sia stato espulso, il fosfuro cristallizza solidificandosi, secondo Rose. Bolle al momento della cristallizzazione, come si svolgesse un gas dal suo interno, e questo fenomeno ricomparisce ogni volta che, dopo averlo fatto fondere, si lascia rappigliare. Allorchè la massa è perfettamente freddata, ha lo splendore metallico e il colore di rame del Giappone. Secondo le proporzioni differenti dei principj che lo costituiscono, il fosfuro s'infiamma quando si espone all'aria, alla temperatura ordinaria; oppure esige, a tale oggetto, che lo si faccia riscaldare, e in tutti i casi si converte in fosfato. Si ossida nell'acqua, talvolta anche con esplosione, e svolge un gas fosfuro d'idrogeno che non è suscettivo d'infiammarsi spontaneamente; la dissoluzione contiene ipofosfito potassico senza traccia di fosfato. Nessuno ancor si è occupato di ricercare le differenti proporzioni nelle quali il potassio può combinarsi col fosforo, nonchè i caratteri che distinguono ciascuna di queste diverse combinazioni. Se si espone il potassio coll'acido fosforico vetrificato ad un'alta temperatura, si ottiene, secondo Gay Lussac e Thenard, una massa rossa che sembra contenere uno di questi composti. Ma non si può ottenere fosfuro di potassio trattando l'idrato potassico col fosforo, perchè allora si svolge gas fosfuro triidrico, e si forma un ipofosfito potassico.

Carburo di potassio. — Ho detto che distillando il potassio, preparato secondo il metodo di Brunner, rimane nella storta un corpo nero e carbonoso. Questo è probabilmente un percarburo di potassio,

Quando lo si getta nell'acqua si decompone con effervescenza. Umettandolo soltanto un poco, s'infiamma e brucia. Si può guarentirlo dal contatto dell'aria e dell'umidità atmosferica, versandovi sopra alquanto olio di petrolio prima di ritrarlo dalla storta. Se allora si getta nell'acqua, cade al fondo, e svolge un gas carburo d'idrogeno che lo riconduce meccanicamente alla superficie. Il liquido si satura di carbonato potassico e di potassa combinata con altre materie carbonose; resta un carbone indisciolto. La materia nera e non metallica che passa nella distillazione, allorchè si prepara il potassio col metodo di Brunner, e che contribuisce ad ostruire il tubo di sviluppo, sembra ugualmente contenere un carburo di potassio analogo. Questa massa si precipita al fondo dell'acqua, la decompone vivamente, e s'infiamma allorchè il gas, che se ne svolge, la riconduce alla superficie del liquido. La dissoluzione che ne risulta è di un giallo carico ed opaco; lascia un carbone per residuo. Il potassio metallico ottenuto col metodo di Brunner, non produce carbonato potassico quando si ossida a spese dell'acqua senza il concorso dell'aria, e il gas idrogeno che si svolge allora, è perfettamente puro ed esente di carbonio. Il carbone, combinato col potassio che resta dopo la soluzione, contrae dunque una combinazione d'altro genere nel tempo della dissoluzione.

Boruro di potassio. — Non si sa bene positivamente peranco se esista questo composto. Allorchè si ripristina l'acido borico mediante il potassio, si ottiene una massa bruna che svolge gas idrogeno quando si mette a contatto coll'acqua. E' probabile che questo gas nasca da una quantità di potassio ritenuto dal boro.

Siliciuro di potassio. — Si ottiene ripristinando l'acido silicico col potassio. E' una massa bruna, schiacciata, non metallica, che decompone l'acqua, svolgendo gas idrogeno, e lasciandovi silice. Se la combinazione contiene un eccesso di potassio, si ottiene una soluzione di silicato potassico, il quale si forma per la ossidazione dei due radicali a spese dell'acqua.

Leghe del potassio. — Il metodo più facile per ottenere queste

leghe, consiste a mescere esattamente il surtartrato potassico con un metallo ridotto in parti esilissime, e calcinare fortemente il miscuglio, per una o più ore, in un crogiuolo imperfettamente otturato. Piucchè tende il metallo ad acidificarsi, meglio riesce l'esperienza, e il composto che ne risulta è più refrattario di ciascuno dei due metalli che lo costituiscono. L'operazione riesce specialmente coll'antimonio, poi collo stagno, col bismuto e col piombo. Il tellurato potassico, trattato col solo carbone, fornisce un tellururo di potassio. La più parte dei metalli possono fondersi direttamente col potassio, e queste leghe vengono decomposte dall'acqua, la quale converte il potassio in potassa, lasciando l'altro metallo sotto forma spungosa. Il potassio produce col mercurio un amalgama capace di cristallizzare, che contiene una parte e mezza di potassio per 100. Se si mesce una parte di potassio con due di mercurio, in volumi; od una parte del primo con quarantaquattro del secondo, in peso; la combinazione si opera svolgendosi molto calore; dopo il raffreddamento, l'amalgama è duro ed ha l'apparenza dell'argento. Allorchè la quantità di mercurio sta a quella del potassio in proporzione che eccede un centesimo, l'amalgama è liquido, ma si può concentrarlo stillandolo nel gas idrogeno. Quest'amalgama si copre, all'aria secca, d'una crosta crepolata d'un grigio brunastro, composta di sottossido potassico e di ossido mercurioso. Questo, bagnato con acqua, si decompone vivamente; si forma alquanta potassa e un ossido mercurioso rosso, se l'amalgama contiene molto potassio: in caso diverso non si produce che ossido mercurioso. Gettando l'amalgama di potassio nell'acqua, si forma alquanta potassa con isviluppo di gas idrogeno, e rimane il mercurio puro. La combinazione di mercurio e di potassio discioglie altri metalli, ed amalgama anche la superficie del ferro e del platino, che sono poco o nulla intaccati dal mercurio solo. Quanto alle altre leghe che si conoscono, ne parlerò trattando di ciascuno dei metalli che s'incontrano combinati col potassio.

2. *Del Sodio.*

La natura ci offre il sodio principalmente allo stato di cloruro, conosciuto sotto il nome usuale di *sal marino*; trovasi non solo disciolto nelle acque del mare in grandissima quantità, ma anche deposto e stratificato in certi terreni, dai quali si trae, e si dice *sal gemma*.

I motodi co'quali estraggesi il sodio dall'idrato sodico, sono perfettamente simili a quelli che si seguono per l'estrazione del potassio. Tuttavia è meno facile ottenerlo dalla decomposizione del suo idrato in una canna da fucile, perchè esso non è tanto volatile. Checchè sia, questo metodo è il più vantaggioso, e Thenard trovò, che facendo fondere l'idrato sodico con una piccola quantità d'idrato potassico, prima di operarne la ripristinazione, questa si eseguisce con molto maggiore facilità. Si estrae il potassio dal prodotto ottenuto, mettendo questo in un vase aperto, sotto uno strato di olio di terebintina rettificato o di petrolio, il quale discioglie il potassio in pochi giorni, e lascia il sodio dotato della sua naturale malleabilità. Herman assicura ch'è ugualmente facile, se non anche più, d'ottenere il sodio, secondo il metodo di Brunner, col mezzo del tartrato sodico e del carbone, come si ottiene il potassio, e che non è necessario a tal uopo di aggiunger potassa.

Il sodico è bianco, e rassomiglia all'argento. Esso è più molle e più malleabile che gli altri metalli ordinarj. Si riduce in foglie sottili colla maggiore facilità, e conserva la sua melleabilità fino al punto in cui entra in fusione. Davy ha trovato il suo peso specifico di 0,9348. Thenard e Gay-Lussac lo considerarono di 0,972 a + 15 gradi. Si rammollisce a + 50 gradi, ed a + 90 gradi è perfettamente liquido; ma non si volatilizza al calore che basta ordinariamente a fondere il vetro.

All' aria si ossida lentamente e si copre d'una crosta di soda. Il calore sollecita la sua ossidazione; ma non prende fuoco che quan-

do è sul punto di roventarsi. Bruciando, lancia intorno di sè scintille infuocate. Alla superficie dell'acqua si ossida vivamente, e si converte in soda; ma senza infiammarsi, sebbene scintilli. Allorchè si irrora con piccola quantità di acqua, si riscalda facilmente fino al punto di prender fuoco. La sua affinità per l'ossigeno è minore che quella del potassio; ma esso decompone la più parte degli altri corpi ossidati.

Si conoscono in esso, come nel potassio, tre differenti gradi di ossidazione:

1.° *Sottossido di sodio.* Si ottiene come quello di potassio, cui somiglia perfettamente sì nell'aspetto che nelle sue proprietà. Probabilmente non contiene che la metà dell'ossigeno che costituisce la soda.

2.° La *soda*. S'incontra meno frequentemente che la potassa nella natura, ove si presenta ora combinata coll'acido silicico, nel regno minerale, ora unita ad alcune materie organiche, nel corpo degli animali e delle piante. Mentre trovasi la potassa sovrattutto nelle piante, principalmente negli esseri organizzati di natura animale s'incontra la soda. Ho già detto che gli antichi chimici la distinguevano sotto il nome di *alcali minerale*. I chimici tedeschi e svedesi la chiamano *natron*, riservando il nome di soda alla soda del commercio; quindi chiamarono *natrium* il di lei radicale metallico.

Si può ottenerla sì nello stato anidro che a quello d'idrato.

La *soda anidra* si ottiene alla stessa maniera che la potassa anidra, alla quale anche rassomiglia nell'aspetto. Ma è meno fusibile e meno volatile; è composta di 74,42 parti di sodio, e 25,58 di ossigeno; cioè a dire 100 parti di sodio ne assorbono 34,372 di ossigeno per produrla.

Descrivendo l'*idrato sodico*, io comincierò, come feci per quello di potassa, dall'indicare le materie donde è costume ritrarlo. Lo si ottiene particolarmente da certe piante che si coltivano a tale oggetto nelle vicinanze del mare. La più parte appartengono

ai generi *Salicornia* e *Salsola*, e la specie *Salsosa Soda* e *Salsola Kali* sono quelle che adopransi a preferenza. La soda vi è combinata con una materia vegetale: ed è probabile che la vegetazione la separi dal sal marino, nel quale il sodio è unito al cloro. Se ne ritrae anche da molte specie di alghe; ma è unita, in questi vegetabili, con varie altre sostanze straniere.

La cenere delle piante marine, che nella combustione si agglutina in grossi pezzi, viene in commercio sotto il nome di *soda* dal mezzodì dell' Europa e dalle coste settentrionali dell' Africa. Contiene, oltre il carbonato sodico, una quantità di solfuro di sodio, alquanto solfato sodico, sale marino, carbonato e solfato potassici, e una cenere terrosa insolubile. La cenere ottenuta dalle alghe, che si prepara specialmente in Francia e in Olanda, è chiamata *soda di varec*. Essa fornisce meno quantità di soda dell' altra, e contiene non solo molte sostanze straniere di cui or già feci menzione, ma anche un ioduro sodico. Si ritrae la soda pura, dall' una e dall' altra, con metodi simili a quelli che servono per la purificazione della potassa; con questa differenza però, che la lisciva, allorchè non fornisce più cristalli di sali stranieri alla temperatura dell' aria, produce ancora grossi cristalli regolari di carbonato sodico, esposta alla temperatura del gelo o pochi gradi al di sopra. Il liquore incristallizzabile che resta, viene sottomesso a nuova evaporazione; si depongono nuovi sali stranieri col raffreddamento, poi la lisciva produce ancora cristalli di carbonato, esposta a temperatura più bassa. Così si continua finchè non si somministra più carbonato sodico. Questo sale cristallizzato è più puro che la potassa purificata alla stessa maniera. Tuttavia bisogna ridisciogliera e farla cristallizzare ancora più volte, quando vuolsi averla perfettamente pura. La si riduce allo stato di soda caustica collo stesso metodo adoperato per la potassa; ma una parte di sale, diseccato al fuoco, esige due parti di calce.

Si ottiene anche l'idrato sodico decomponendo il solfato sodico

(sale di Glauber) col mezzo della potassa caustica pura. 1000 parti di sale di Glauber in cristalli limpidi esigono 254 parti di potassa caustica fusa, per decomporsi completamente. In quest' operazione la potassa si combina coll' acido solforico, e produce un sale meno solubile, che cristallizza senza difficoltà, dopo una sufficiente evaporazione. La soda caustica, nella cui soluzione non si formano più cristalli di solfato potassico, ne contiene tuttavia una piccola quantità, dalla quale si spoglia evaporandola fino a consistenza di mele, e facendola disciogliere nell'alcoole, che lascia il solfato senza attaccarlo. Si aggiunge un poco di acqua alla dissoluzione alcoolica; se ne ritrae l'alcoole colla distillazione, e si evapora il residuo fino a secchezza in vase d'argento o di ferro polito. È bene, in questa operazione, impiegare un leggero eccesso di solfato sodico, perchè altrimenti la soda caustica potrebbe contenere un poco di potassa caustica.

La soda differisce sì poco dalla potassa nei suoi caratteri, che tutto quello che ho detto della potassa si applica esattamente ad essa. Non si può spogliarla dell' acqua colla fusione; ma forma un idrato che contiene 22 $\frac{1}{7}$ per cento di acqua. Si discioglie tanto nell'alcoole che nell'acqua, e la sua dissoluzione acquosa è suscettiva di cristallizzare. Per altro i suoi cristalli sono un poco più alterabili, e assorbono più rapidamente l'acido carbonico dell' aria. La soda caustica secca lasciata esposta all'aria, si umetta da principio, ma ritorna secca dopo alcuni giorni, il quale effetto non accade per la potassa che dopo alcuni mesi. Questa differenza dipende perchè la soda produce coll'acido carbonico un sale secco ed efflorescente; mentre quello prodotto colla potassa è al contrario deliquescente.

Siccome è di un grande interesse il poter determinare, senza ricorrere all' evaporazione, la quantità di soda anidra che contiene una dissoluzione di quest' alcali, io trascrivo la tavola seguente formata da Dalton:

PESO specifico della dissoluzione.	QUANTITA' d' alcali ch' essa contiene in cento parti.	PESO specifico della dissoluzione.	QUANTITA' d' alcali ch' essa contiene in cento parti.
2.00	77,8	1,40	29,0
1,85	63,6	1,36	26,0
1,72	53,8	1,72	23,0
1,63	46,6	1,20	19,0
1,56	41,2	1,23	16,0
1,50	36,8	1,18	13,0
1,47	34,0	1,12	9,0
1,44	31,0	1,06	4,7

3.° Si ottiene il *surossido di sodio* facendo riscaldare il sodio fino al rosso, sopra una piastra d' argento o di cloruro sodico fuso; ma non si può ottenerlo per mezzo della fusione col nitrato sodico. Ha una tinta d'un giallo verdastro sucido, e non entra sì facilmente in fusione come quello di potassio, al quale si accosta per le sue proprietà. Il sodio vi è combinato con una volta e mezza altrettanto ossigeno che ne contiene nella soda, cioè, per produrlo, 100 parti di sodio si combinano con 51,558 di ossigeno.

Il sodio si comporta come il potassio col solfo, col fosfuro e coi metalli.

Si può ottenere il solfuro sodico per via umida, seguendo il metodo indicato pel solfuro potassico. Quando venne sufficientemente concentrato, cristallizza i prismi retti a quattro piani, terminati da quattro faccette. Il suo sapore e le sue proprietà sono le stesse che quelle del solfuro potassico. I cristalli si fondono facilmente, e quando l' acqua di cristallizzazione è dissipata, il solfuro sodico

resta sotto la forma d'una massa salina bianca. Quando la si calcina, prende una tinta giallastra, che dipende perchè il sodio, ossidandosi in parte, il solfo si riversa sopra un' altra parte del solfuro, e produce un grado maggiore di solforazione. Esposti all' aria, i cristalli di solfuro sodico si umettano alla superficie; ma si prestamente convertonsi in iposolfito sodico, che non hanno tempo bastante per cadere in deliquescenza. Essi sono molto meno solubili nell' alcoole che nell'acqua, e si può usare l' alcoole per levarli. L' alcoole anche precipita il solfuro sodico, sotto forma solida, dalla sua dissoluzione acquosa concentrata, ma ridiscioglie il precipitato quando se ne versa una grande quantità.

Il sodio è disciolto in maggior quantità che il potassio del mercurio. Si svolge, nel tempo della combinazione, tanto calore, che comparisce la fiamma. Serullas riferisce, che gettando un frammento di sodio con qualche forza sul mercurio, il sodio è lanciato fuori del vase con esplosione e apparizione di luce. Combinato col potassio, è più volatile e più fusibile che quando trovasi solo. Una parte di potassio e tre a dieci di sodio danno una lega liquida allo zero; ma, freddata col ghiaccio, cristallizza e diviene fragile. In generale, questa lega, qualunque ne sieno le proporzioni, è fragile, argentina e cristallina. La combinazione di dieci parti di potassio ed una di sodio, surnuota all' olio di petrolio stillato. Quando si prepara il sodio, osservasi il momento in cui il miscuglio metallico, immerso nell' olio di terebentina, diviene malleabile, e lo si richiude subito in vasi, sotto uno strato d' olio di petrolio, perchè allora tutto il potassio che vi si trovava contenuto è ossidato.

Del Litio.

Si ottiene questo metallo ripristinando l'idrato litico mediante l' azione della pila elettrica. Dietro le ricerche di Dawy, esso so-

miglia al sodio. Si perviene difficilmente ad amalgamarlo col mercurio, quando questo si adopera come conduttore negativo, e non si è per anco tentato di ripristinarlo col ferro o col carbone, come il potassio ed il sodio.

Noi non conosciamo in esso che un solo grado di ossidazione, ch'è l'alcali noto sotto il nome di *litinia*.

La litinia è stata scoperta, nel 1817, da Aug. Arfwedson, nell'analisi di alcuni minerali provenienti dalla miniera di ferro di Utò (d'Outeu), come la petalite, la trifania, la tormalina apira. Venne poi ritrovata, ma sempre come una grande rarità, nell' ambligonite, nella lepidolite (specie di mica), ed anche in alcune acque minerali della Boemia. Il suo nome derivò dalla voce greca *litheios* (di pietra), perchè incontrasi esclusivamente nel regno minerale.

La petalite e la trifania sono due silicati doppi alluminico-litici: il primo contiene 5,76, il secondo 9,95 per 100 di litinia.

Si estrae la litinia da questi minerali (indipendentemente dal consueto metodo analitico, che consiste a calcinarli col carbonato baritico), riducendoli in polvere finissima in un mortaio di pietra dura. poi lavandoli per sospensione e decantazione, per non separarne che le parti più fine, e queste mescolandole bene col doppio del loro peso di calce caustica, ed esponendo il miscuglio ad un violento calore rovente. La massa calcinata si discioglie poi nell'acido idroclorico; dopo ciò vi si aggiunge alquanto acido solforico, per saturarne la calce, e si evapora a secchezza. Se contenesse un eccesso di acido solforico la si libererebbe col calore. La massa secca si pesta e si fa digerire nell' acqua. Questa discioglie il solfato litico col solfato alluminico e un poco di solfato di calce. Si mette il liquore in digestione con carbonato calcico per precipitare l'allumina, e si separa la calce rimasta nel liquido col mezzo dell'ossalato ammonico. Si feltra, si evapora a secchezza, e si calcina il sale che è un solfato litico. Per estrarne la

litinia, si discioglie nell' acqua, e si precipita coll' acetato baritico (od anche coll'acetato piombico); poi si evapora l'acetato a secchezza e si calcina finchè l'acido acetico sia distrutto. Si ottiene un carbonato litico mescolato con carbonato baritico, proveniente dall'eccesso di acetato baritico aggiunto. Se adoprasi l'acetato piombico per ottenere la precipitazione, bisogna ricorrere al gas solfido idrico od al carbonato ammonico, per ispogliare il liquore, dopo averlo feltrato, dal sale di piombo messovi in eccesso.

Un altro metodo, più complicato, per preparare la litinia, consiste a calcinare la trifania colla potassa; poi disciogliere la massa nell'acido nitrico, scevro di acido idroclorico, evaporare il liquore fino a consistenza di gelatina, e questa poi diseccarla completamente. L'allumina e la calce si precipitano col mezzo del carbonato ammonico; indi si evapora il liquore fino a secchezza, si fa detonare il sale con polvere di carbone. Poscia si separa il carbonato potassico col mezzo dell'acqua, rimane il carbonato litico, ch' è meno solubile; oppure, se tutto è insieme disciolto, si può separare il carbonato litico sotto forma solida, evaporando il liquore. Per ispogliare il carbonato litico da tutta la potassa, bisogna, secondo Hermann, discioglierlo nell'acido idroclorico, precipitare la soluzione concentrata col carbonato ammonico sodico. Il precipitato è un carbonato litico puro che si lava con un poco di acqua per ispogliarlo dell'acqua madre aderente.

I caratteri di quest'alcali sono i seguenti: allo stato di carbonato è pochissimo solubile; per discioglierlo nell'acqua bisogna, dopo averlo ridotto in polvere fina, farlo bollire con una grande quantità di questo liquido.

La dissoluzione ha un sapore alcalino e reazioni del pari fortemente alcaline. Se si fa bollire coll'idrato calcico, si ottiene la *litinia caustica*, che ha lo stesso sapore bruciante della soda e della potassa caustiche. Evaporata la dissoluzione, resta una massa salina, che è l' *idrato litico*, e che si fonde al rosso nascente. Dopo il

raffreddamento, quest'idrato ha una spezzatura cristallina. Non attrae minimamente l'umidità dell'aria. L'acqua non ne discioglie che una piccola quantità; è però più solubile del carbonato.

La litinia, allo stato caustico o a quello di carbonato, vuole essere fusa in un crogiuolo d'argento, conciossachè il platino è fortemente attaccato dal carbonato litico; attalchè la presenza di questo ultimo si discopre ordinariamente, perchè il crogiuolo di platino pare offuscato e nerastro, al di sopra della massa fusa, dietro l'ossidazione cui soggiace ov'è a contatto con l'aria.

Non si conosce ancor la litinia allo stato anidro. Le opinioni sulla sua composizione discordano. Arfewdson, Gmelin e Stromeyer trovarono ch'essa còntiene all'incirca 56 per cento di metallo e 44 per cento d'ossigeno. Ma dietro ultime analisi eseguite da R. Hermann in Moscow, la quantità d'ossigeno ch'essa contiene è molto maggiore. Risulta dalle sperienze di questo chimico, ch'essa è composta di 43,2 di metallo, e 56,8 d'ossigeno. Hermann avendomi inviato il carbonato litico, da lui purificato, per verificare la sua opinione, io ritrovai la proporzione d'ossigeno un poco minore, cioè di 55,154 per 44.846 di metallo. Dietro ciò, 100 parti di litio si combinano con 123 d'ossigeno, per produrre la litinia che, di tutte le basi salificabili, è la più ricca in ossigeno. La differenza di questi risultamenti, da quelli ottenuti anteriormente, sembra dipendere dall'avere adoprata una litinia contenente potassa, che Hermann depurò precipitando il cloruro litico col carbonato ammonico.

L'idrato litico non venne per anco analizzato.

Il litio si comporta col solfo alla stessa maniera che il potassio ed il sodio. Il *solfuro litico* è piroforico ad un altissimo grado, quando si ottiene ripristinando il solfato litico con un eccesso di carbone.

4. *Dell' ammonio.*

Il metallo che or qui descrivo non è un corpo semplice. Esso è, al contrario, un corpo composto; ma possede ad alto grado le proprietà dei metalli alcalini, ai quali si accosta sotto tutti i rapporti, fino nei sali ch' esso produce, i quali prendono la stessa forma di quelli del potassio, o sono, come dicesi, isomorfi con essi. Quindi, se trattasi principalmente delle proprietà dei corpi, non si può meglio classificare l' ammonio che dopo i metalli alcaligeni, alla cui serie, come feci già osservare, non appartiene meno di quello che il cianogeno appartiene alla serie dei corpi alogeni, quantunque sia un composto, e tutti i suoi congeneri sieno semplici.

Dopo che Davy ripristinò gli alcali fissi, e dimostrò che contengono ossigeno, egli procurò anche scoprirnelo nell' ammoniaca. Da principio credette realmente di aver trovato che il gas ammoniaco, decomposto, al solito modo, colla scintilla elettrica, fornisse una quantità di ossigeno, ch' egli valutò a circa 0,1 del peso dell'ammoniaca. Ma Henry e Amadeo Berthollet dimostrarono, con esperienze esattissime, che il gas ammoniaco anidro, trattato a questa maniera, non fornisce che gas idrogeno e nitrogeno, il cui peso corrisponde perfettamente a quello dell'alcali decomposto.

Nell' esperienze da me eseguite con M. de Pontin, immediatamente dopo la scoperta della composizione degli alcali fissi, affine di dimostrare questo fatto importante, noi avevamo una pila troppo debole per agire sulla potassa fusa e umettata. In conseguenza impiegammo il mercurio come conduttore negativo, e la decomposizione si operò facilmente. Cercammo in seguito di applicare questo metodo all'ammoniaca, presumendone la composizione analoga a quella degli alcali fissi; e la nostra congettura venne confermata: cioè a dire si depose un corpo metallico nel mercurio. L'ammoniaca venne decomposta per tal modo con mol-

to più facilità che la potassa e la soda. Esperienze simili alle nostre vennero eseguite alla stessa epoca, in altri paesi, da Seebeck, Trommsdorf e vari altri.

Si mette un poco di mercurio nel fondo di una capsula di vetro aperta, e vi s' immerge un filo di ferro o di platino che comunica col polo negativo della pila: si versa sopra di esso alquanta ammoniaca caustica concentrata, nella quale s' immerge un filo di platino comunicante col polo positivo in maniera che sia una linea distante dal mercurio. Nei primi momenti, dal solo filo positivo producesi gas; ma bentosto cominciano anche a svolgersi bolle dal mercurio: questo si gonfia, diviene poco a poco denso come il burro, prende un color bianco d'argento, ed aumenta cinque a sei volte il suo volume. A tal punto, l' amalgama non è più liquido, e quando si toglie di là, convertesi rapidamente, con isviluppo d' idrogeno, in ammoniaca, mentre il mercurio ritorna al suo primitivo volume. Questo fenomeno sembra doversi spiegare alla stessa maniera che la decomposizione degli alcali fissi, la quale accade nelle medesime circostanze: in tal caso bisogna ammettere che un corpo metallico si è combinato col mercurio. Io do a questo metallo il nome di *ammonio*.

Se si prende un pezzo di sale ammoniaco, vi si scavi un foro, s' inumidisca la cavità con un poco di acqua, e vi si ponga un globulo di mercurio comunicante, mediante un filo di platino, col polo negativo della pila, mentre un altro filo di platino, proveniente dal polo opposto, immerge nel sale umido; e se questo si accosta quanto è possibile al mercurio, senza per altro metterlo a contatto con esso, si vede il globulo talmente ingrossarsi, che riempie poco a poco la cavità intiera, e finisce anche col sormontarla. Si può ottenere in tal modo grande quantità di questo amalgama allo stato secco.

Se si tenta di decomporre l' ammoniaca senza il soccorso del mercurio, non si ottiene che gas idrogeno e gas nitrogeno; ma ba-

sta che l' estremità del filo negativo sia amalgamata con uno strato sottilissimo di mercurio (1), acciocchè l'ammonio si deponga, prendendo la forma di un' arborizzazione cristallina, di color plumbeo, simile a quella che si forma nella ripristinazione dei sali di piombo, la quale aumenta di volume, finchè abbia acquistato tanta leggerezza da staccarsi dal filo e portarsi alla superficie del liquido, ove non tarda a convertirsi in ammoniaca, con isviluppo di gas, lasciando un piccolo globulo di mercurio, che sovente non offre un ducentesimo del volume apparente dell' amalgama.

L' ammoniaca è anche ripristinata dall' amalgama del potassio senza il concorso della elettricità. Bisogna a tale oggetto mescere quest' amalgama colla polvere di sale ammoniaco umido; oppure immergerlo nella soluzione del sale ammoniacale, o nell' ammoniaca caustica. Si può allora, se si opera in vasi chiusi, ottenere un amalgama tanto impregnato di ammonio che surnuoti al liquore. La maniera più elegante di preparare l' amalgama di ammonio. consiste a scavare una cavità in un pezzo di sale ammoniaco, ad umettare leggermente la faccia interna, e deporvi in seguito una goccia di amalgama di potassio; l' amalgama di ammonio non tarda a sollevarsi sopra la cavità.

Non si pervenne peranco ad ottenere l' ammonio solo o combinato con un metallo fuorchè col mercurio; e l' amalgama prodotto dall'azione della elettricità sussiste si poco, non facendo più parte del circolo elettrico, che non si può sottometterlo a sperienze soddisfacenti. Quest'amalgama, agitato nell'aria atmosferica secca, fornisce gas idrogeno e gas ammoniaco, i quali si svolgono anche quando s' immerge nell' etere, nel petrolio e nel cloro. Allorchè si separa dal sale ammoniaco l' amalgama ottenuto dalla ri-

(1) Questo è ciò che ottiensi quando il filo è di ferro o di platino, immergendo la sua estremità nell' amalgama di potassio, ed asciugando poi tutto il mercurio che leggermente vi aderisce.

pristinazione di questo sale in polvere col mezzo dell'amalgama di potassio, posto in un vase pieno di gas idrogeno, si può conservarlo, anche ad una temperatura molto elevata; poichè la presenza del potassio sembra rendere i principj costituenti dell'ammonio più facili a tenersi uniti.

Pertanto, non conosciamo finora l' ammonio che combinato col mercurio, allo stato di amalgama. Allorchè quest'amalgama è saturato, esso ha un colore grigio di piombo; è cristallino, più leggiero che l'acqua, e si decompone alla superficie del liquore, svolgendo calore e vapori quando contiene molto ammonio. Meno carico di questo metallo, ha la consistenza del burro, con un colore argentino; non è liquido e si lascia impastare; cristallizza in cubi allorchè si abbassa la sua temperatura al punto della congelazione; non si amalgama nè col ferro, nè col platino, e svolge, quando convertesi in alcali, gas idrogeno, in quantità uguale alla metà del volume che l'amalgama perde allorchè l'alcali si riproduce. Davy trovò ch'esso contiene $\frac{1}{12000}$ del suo peso di ammonio; Thenard e Gay-Lussac asseriscono, al contrario, che il peso del mercurio si aumenta di $\frac{1}{1800}$; ma nè l' una nè l' altra delle due asserzioni può considerarsi come esatta. L' etere e l' alcoole lo decompongono con maggiore rapidità che l' acqua; svolgesi gas idrogeno; e si discioglie alquanta ammoniaca nel liquore. Io procurerò in altro luogo spiegare come in questo caso l' alcali si può produrre a spese dell' ammonio.

L'*ammoniaca* è un alcali che trae il suo nome dal sale ammoniaco, che adoprasi ordinariamente per ottenerla; il quale si preparò da principio in Libia, nella provincia chiamata Ammonia, che gli diede il suo nome.

Quest' alcali incontrasi in diversi vulcani allo stato di sale ammoniaco. Formasi nella natura inorganica quasi tutte le volte che accadendo l' ossidazione di un corpo, l' acqua e l'aria agiscono simultaneamente soprà di esso, per esempio secondo l' e-

sperienze di Chevallier, quando si espone la limaglia di ferro umida all' aria; o, secondo quelle di Faraday, allorchè diverse sostanze contenenti l' ossigeno, vengono decomposte col mezzo del potassio. Trovasi in quantità piccolissime, ma tuttavia capaci di essere raccolte negli ossidi di ferro nativi, nelle argille e in alcuni altri minerali. Nella natura organica, è prodotto in piccola quantità, tanto dalle sostanze sprovvedute di nitrogeno, allorchè si ossidano a spese dell' aria, quanto dalle materie contenenti il nitrogeno, allorchè sottratte dall' azione dell' aria, putrefanno o soggiaciono all' influenza di un' alta temperatura. Se ne forma anche non solo talvolta per l' azione vitale delle piante, degli animali, o quando materie animali putrefanno, ma anche quando si trattano sostanze animali, sia con altri alcali, sia con terre alcaline.

Si ottiene l' ammoniaca, quasi esclusivamente, stillando materie organiche, specialmente di natura animale. Ma così preparata, è molto impura, come dirò trattando del sale ammoniaco; e serve principalmente alla fabbricazione di questo sale.

Alla temperatura ordinaria, l' ammoniaca non può esister sola che sotto forma gasosa; ma l' acqua la scioglie facilmente, e si può con questo mezzo ottenerla sotto forma liquida.

Allorchè si vuole ottenere l' ammoniaca gasosa, si mesce una parte di sale ammoniaco, ridotto in polvere fina, con due parti di calce viva, ugualmente polverizzata, in un apparato simile a quello rappresentato nella fig. I, tav. III. Si fa riscaldar dolcemente la storta sopra un fuoco di carbone, e si raccoglie sul mercurio il gas che si svolge. La teorica di quanto succede in questa operazione esigendo che si conosca la natura tanto dell' alcali che del metallo, io mi contenterò di far osservare che la calce, la quale è una base più forte, scaccia l' ammoniaca e prende il suo posto. Si svolge nel tempo stesso una certa quantità di acqua, che consideravasi altre volte come acqua di cristallizzazione del sale ammoniaco. Perciò, on-

de ottenere il gas perfettamente scevro di umidità, bisogna arrestare l' operazione quando comincia a comparire l'acqua nel collo della storta, o collocare, fra il collo e il tubo di sviluppo, un altro tubo riempito d'idrato potassico, rotto in piccoli pezzi (il cloruro calcico che adoprasi ordinariamente per diseccare i gas assorbe l' ammoniaca).

Il gas ammonico così ottenuto appartiene alla classe dei gas coercibili. Basta una temperatura di 40 gradi, senz' alcuna compressione, per condensarlo in un liquido scolorito ch'entra in ebollizione ad alcuni gradi al di sopra, e riprende la forma gasosa. A + 10 gradi questo gas può essere condensato da una pressione corrispondente, secondo Faraday, a quella di sei atmosfere e mezzo.

Il metodo seguente è quello con cui si condensa più facilmente il gas ammoniaco. Si fa assorbire questo gas dal cloruro argentico; ne risulta un sal doppio solido, che s' introduce in un tubo simile a quello onde ho parlato trattando della condensazione del cianogeno, e la cui apertura si chiude immantinente alla lampana. Dopocchè il tubo si è raffreddato, lo s' immerge nel ghiaccio, poi se ne fa riscaldare alcun poco l' estremità che contiene il sale doppio. A + 38 gradi, questo si fonde; alcuni gradi al disopra comincia a bollire, e lascia svolgere la sua ammoniaca, che si condensa nell'altra estremità raffreddata.

L' ammoniaca così condensata è un liquido scolorito, scorrevolissimo, che rifrange la luce con maggior forza dell'acqua, e il cui peso specifico è circa 0,76. Osservando il tubo che la rinchiude, si vede, dopo qualche tempo, l'estremità, riscaldata da prima, scaldarsi di nuovo fino a + 38 gradi; mentre l' ammoniaca entra in ebollizione all' altra estremità, e vi produce un freddo considerabile. Questo effetto dura finchè il cloruro argentico riprese tutta l'ammoniaca, e riprodusse così lo stesso sale doppio ch'esisteva prima della esperienza.

Il gas ammoniaco reagisce sui colori vegetali alla stessa maniera che le dissoluzioni degli alcali precedenti. Se vi s' introduce la carta

probatoria ben secca, questa soggiace alla reazione propria del suo colore. Ha un odor vivo e piccante, soffoca gli animali e spegne il fuoco. Immersavi una candela accesa, si spegne; ma poco prima diffonde una grande fiamma giallastra, dipendente da piccola quantità di gas ammoniaco che brucia con essa. Quando questo gas esce da un tubo sottilissimo, si può infiammarlo nel gas ossigeno, e vi brucia con piccola fiamma gialla.

Il peso specifico di questo gas, paragonato a quello dell' aria, è 0,59122. Il suo potere rifrangente è a quello dell'aria: 2,16851: 1,00000. Considerato in una maniera assoluta, il suo potere è 0,000762349. Il gas è assorbito rapidamente dall' acqua anche congelata. Se si mette a contatto con un poco di ghiaccio o di neve, viene assorbito all' istante medesimo, la neve si fonde, e producesi freddo; perchè la liquefazione della neve esige più calorico che il gas non ne svolge quando si condensa.

Per preparare l' ammoniaca caustica liquida, si prende una storta tubulata di vetro, di gres o di ferro; la si guernisce di un tubo di sicurezza, e vi s' introduce un miscuglio di una parte di sale ammoniaco e due di calce viva, amendue in polvere fina. Si luta poi alla storta un recipiente tubulato di vetro, la cui tubulatura termina in un lungo tubo ricurvo, come indica la fig. I. tav. IV. Questo tubo immerge fino al fondo d'un fiasco per metà riempito di acqua stillata pura, il quale si tiene raffreddato, finchè dura l'operazione, circondandolo di ghiaccio o di neve, oppure con acqua di sorgente fresca che si rinnova sovente. Si può chiudere l'apertura del fiasco con un turacciolo di sovero, attraverso il quale si fa passare il tubo di vetro; ma non dev'essere chiuso ermeticamente. Si pone la storta sopra un bagno di sabbia, e la si espone ad un calore gradatamente accresciuto, finchè il suo fondo divenne rosso, e non passa più alcuna bolla di gas, pel tubo, nel fiasco. Il gas ammoniaco trae prima seco lui l'aria atmosferica contenuta nell'apparato, in maniera che ordinariamente si perde un poco di ammoniaca; ma la maggior parte viene assorbita dall'acqua. In se-

guito, le bolle che attraversano l'acqua del fiasco divengono sempre men numerose, a misura che la quantità dall'aria mescolata al gas diminuisce, e più tardi poi vengono assorbite dall'acqua con istrepito particolare. Ad ogni modo, solitamente rimane ancora una piccola quantità di aria che viene alla superficie dell'acqua dopo l'assorbimento di ogni bolla. Il fiasco si riscalda, e, senza la precauzione di raffreddarlo continuamente, una parte del gas ammoniaco disciolto dall'acqua separerebbesi di nuovo. Piucchè si può mantenerlo freddo, più quantità di gas viene assorbita dall'acqua contenutavi. Verso il fine, le bolle cominciano ad attraversar l'acqua senza essere disciolte: ciò prova che l'acqua n'è saturata. Allora il suo volume si accrebbe circa del doppio. Si toglie il fiasco e se ne sostituisce un altro.

Tre parti di sale ammoniaco producono tanto gas che basta a saturare due parti di acqua alla temperatura dello zero. In generale, si ottiene una saturazione sufficiente, adoprando parti uguali di sale e di acqua. Alcuni indicano una parte e mezza di acqua per una di sale; ma questa proporzione è eccedente. Si conserva il liquore in un fiasco smerigliato. Quello che resta nella storta è un miscuglio di cloruro calcico e di calce viva. Siccome il primo di questi corpi è di un uso frequente, lo si separa stemperando la massa nell'acqua, feltrando il liquore contenente il cloruro calcico, ed evaporando fino a secchezza.

Si prepara anche l'ammoniaca caustica colla distillazione in cilindri di ghisa, donde il gas viene condotto, col mezzo d'un tubo, in un recipiente tubulato di vetro, in che depone l'acqua sviluppatasi nel tempo dell'operazione; dopo ciò la tubulatura del recipiente lo conduce, come precedentemente, in un fiasco ripieno di acqua stillata. Si evitano con ciò le spese delle storte di vetro, che di rado possono servire più d'una volta.

L'ammoniaca liquida, o la dissoluzione di ammoniaca nell'acqua, ha l'odore penetrante e particolare del gas, assai conosciuto

per differenti preparazioni farmaceutiche, come lo spirito di sale ammoniaco, ecc. Ha un sapore acre e alcalino, ed esercita un'azione vescicante sulla lingua e sulla pelle. Quando la si raffredda rapidamente fino a — 40 gradi, si rappiglia in una massa gelatinosa e non trasparente; ma se si abbassa lentamente la temperatura fino allo stesso grado, cristallizza in lunghi aghi lucenti al par della seta. Si può presumere che questi cristalli corrispondano all' idrato cristallizzato di un alcali fisso.

Allorchè il suo peso specifico è di circa 0,91, essa entra in ebollizione a + 45 gradi, e il gas se ne separa. Ma il grado di ebollizione diviene sempre maggiore, a misura che l'aria sulla superficie del liquido si satura di gas ammoniaco, e che l' acqua ne contiene in minor quantità. Ugualmente la dissoluzione bolle disotto + 45 gradi, quando il suo peso specifico è minore di 0,91. Dietro l'esperienze di Dalton, un'acqua perfettamente saturata di gas ammoniaco, al grado di congelazione, entra in ebollizione a + 10 gradi.

L' ammoniaca liquida è specificamente più leggiera dell'acqua, tanto più leggiera ch'essa è più carica di alcali. È difficile determinare la quantità di ammoniaca anidra ch'essa contiene, e i dati che ne abbiamo presentano grandissime differenze. Quelli degni della maggiore fiducia sono i seguenti, pubblicati da H. Davy (1).

(1) I numeri segnati di asterisco furono trovati coll'esperienza, e servirono a calcolare gli altri.

PESO specifico della dissoluzione.	AMMONIACA.	PESO specifico della dissoluzione.	AMMONIACA.
0,8720*	32,5	0,6476	13,46
0,8875	29,25	0,9513	12,40
0,9000	26,00	0,9545	11,56
0,9054*	25,37	0,9597	10,82
0,9166	22,07	0,9619	10,17
0,9255	19,54	0,9619	9,60
0,9326	17,52	0,9692*	9,50
0,9385	15,88	0,9639	9,09
0,9435	14,53	0,9713	7,17

Scheele osservò il primo, che l'ammoniaca è facilissima a decomporsi, e che allora si producono gas idrogeno e gas nitrogeno. Questa osservazione venne poi confermata da Berthollet, che determinò nel modo più esatto le proporzioni rispettive dei due gas. La maniera più ordinaria di decomporre l'ammoniaca consiste a farvi passare le scintille elettriche. Ogni scintilla decompone piccola quantità di gas, e il suo volume n' è aumentato. Ma più che se ne decompone, più diviene difficile la decomposizione del rimanente; a talchè non si perverrà forse giammai a separare totalmente, per tal mezzo, i suoi elementi. Si è trovato per altro che la porzione decomposta raddoppiavasi esattamente di volume. Per esempio, 100 pollici cubici di gas ammoniaco danno 200 pollici cubici di un miscuglio, composto di 150 pollici cubici d' idrogeno e 50 di nitrogeno. Dietro ciò, l'ammoniaca contiene in peso 82,544 parti di nitrogeno, e 17,456 d' idrogeno. Si è molto discusso sulla esattezza di questi dati, e chimi-

ci degni di fede assicurarono che non si potevano ottenere da 100 pollici cubici di gas ammoniaco, più di 133 pollici cubici d'idrogeno e 47 di nitrogeno. Ma una circostanza a favore del primo numero si è, che riducendo col pensiero 150 pollici cubici di gas idrogeno e 50 di gas nitrogeno alla metà del loro volume primitivo, di maniera che riuniti non occúpino di 100 pollici cubici, il loro peso specifico si trova allora di 0,5912. Ora, pesando immediatamente il gas ammoniaco, si è trovato che il suo peso specifico è fra 0,590 e, 0,5967. D' altronde tale controversia venne messa fuori di dubbio, in questi ultimi tempi, da più esatte esperienze eseguite colla scintilla elettrica, e dalla combustione del gas ammoniaco col gas ossido nitroso, mediante la stessa scintilla.

Quando si fa passare il gas ammoniaco attraverso un tubo rovente, il calore lo decompone. Se il tubo è largo, gran parte del gas lo attraversa senza alterarsi. Thenard ha trovato che, mettendo in questo tubo filo di ferro di rame di oro di argento o di platino, il gas si decomponeva più facilmente e in maniera più completa che quando il tubo era vuoto. Tutti i metalli non esercitano sopra di esso la stessa facoltà decomponente al medesimo grado. Basta un calore moderato acciocchè il ferro lo decomponga completamente ed istantaneamente; il platino, all'opposto, anche ad una temperatura assai elevata lascia passare gran parte del gas senza agire sopra di esso. Alcùni metalli provano qualche cangiamento in questa operazione. Il ferro diviene fragile e meno malleabile; il rame prende una tinta gialla, traente qua e là al bianco, e diviene sì fragile, che si rompe per poco che vogliasi piegarlo. Tuttavia essi non aumentano molto di peso. Il rame sul quale si fece passare per ventiquattr' ore una corrente di gas ammoniaco, al calore rovente, non aveva aumentato, dietro l'esperienza di Swart, che di 0,0031 del suo peso primitivo. Non è probabile che questa differenza, che osservasi nei metalli prima e dopo l'operazione, dipenda unicamente da un cangiamento sopravvenuto nella loro forma di aggregazione, perchè allora il calori-

co solo produrebbe il medesimo effetto; ma ignorasi tuttavia quale ne sia la causa (1).

Se si riuniscono insieme il gas ammoniaco e il gas ossigeno, in certe proporzioni, si può infiammare il miscuglio mediante la scintilla elettrica: 100 misure del primo gas ne esigono 75 del secondo per bruciare con esplosione; i prodotti della combustione sono acqua e nitrogeno. Se adoprasi maggiore quantità di ossigeno, formasi sempre nel tempo stesso una piccola quantità di acido nitrico; e in minor quantità una parte dell' idrogeno dell' ammoniaca rimane senza bruciare, quantunque tutto l'alcali sia stato convertito dal calore in gas nitrogeno ed in gas idrogeno. Secondo Bischof, formasi sempre anche acido nitrico nella combustione dell' ammoniaca col gas ossigeno, quando pure la quantità dell' ossigeno è insufficiente a bruciare tutto l'idrogeno. Questo chimico ha trovato che i limiti della possibilità di bruciare col gas ossigeno sono pel minimo, un volume di ammoniaca e 0, 6 di ossigeno; per il massimo, 1 volume di ammoniaca e 3, 17 di ossigeno.

L'ammoniaca è egualmente decomposta dal cloro; si forma alquanto sale ammoniaco, e rimane il nitrogeno sotto forma gasosa. Allorchè si mescono questi due corpi, tutti due allo stato di gas, una fiamma bianca percorre il vase che li rinchiude. Se

(1) Ampere avea manifestata l'opinione, è già molto tempo, che si producesse da prima un nitruro, il quale venisse immediatamente decomposto dopo la sua formazione. Questa ipotesi si è trasformata in certezza, dalle esperienze recentissime ed accuratissime di Despretz. Ne risulta, che il ferro ed il rame, sottomessi a questa esperienza, diminuiscono molto di densità; che il ferro può, per l'azione ripetuta del gas ammoniaco, aumentare fino ad 11, 5 per cento del suo peso primitivo; e che questo accrescimento dipende dall'assorbimento del nitrogeno, del quale Despretz dimostrò la presenza nel ferro così trattato dall' ammoniaca. Il rame, quantunque resti più alterato nelle sue proprietà fisiche, aumenta appena di peso, senza dubbio, perchè la combinazione prodotta non è che istantanea. Il platino e l'oro non provano alterazione sensibile per parte del gas ammoniaco.

(*Nota del trad. franc.*)

si fa passare il gas cloro nell'ammoniaca liquida concentrata, ogni bolla che penetra nel liquido s' infiamma con istrepito, senza per altro lanciar nulla intorno di essa. Questa esperienza è senza pericolo quantunque lo strepito faccia temere ad ogni istante che il vase s' infranga. Se l'ammoniaca è diluita di acqua, la decomposizione si opera con molto meno rapidità, senza luce, e con un lento sviluppo di gas nitrogeno, di cui se ne possono ottenere, per tal guisa, quantità considerabili allo stato di purezza.

L' ammoniaca si combina coll' iodo, allorchè si mettono a contatto l' uno coll' altro sotto forma secca. L' iodo assorbe il gas, si fonde dapprima, poi si converte in un liquido vischioso, nero, avente quasi lo splendore metallico, che, dietro l'esperienze di Landgrèbe, diviene scorrevole come l' acqua allorchè si satura col gas ammoniaco. Questo liquido può essere volatilizzato senza fare esplosione. L' acqua lo decompone; discioglie l' ioduro ammonico, e lascia una polvere nera ch' è l' ioduro di nitrogeno (iodido nitroso) che fa esplosione. La dissoluzione è talora brunastra, il che dipende dall' iodo in eccesso che vi si trova disciolto. Quando si espone l' ioduro ammonico liquido all' aria, svolgesi poco a poco dell' ammoniaca; rimane, dietro Landgrèbe, una polvere d' un bruno chiaro, che detona con molta violenza, e che sembra essere un intimo miscuglio di ioduro ammonico e di ioduro nitroso. Ignorasi se l'ammoniaca si unisce all'iodo senza decomporsi; ma è verisimile, che il liquore carico sia una soluzione di iodido nitroso in un ioduro ammonico con eccesso di base, e che in questo caso si produca un cangiamento interno analogo a quello che accade quando il solfo e l'iodo si combinano colle ossibasi.

Si tentò di comporre l' ammoniaca col gas nitrogeno e col gas idrogeno, per l'azione riunita del freddo e della compressione; ma non vi si riuscì. Allorchè, al contrario, si discioglie lo stagno od il ferro nell'acido nitrico allungato, l'acido e l'acqua si decompongono per effetto dell' ossidazione del metallo; il nitrogeno dell' acido nitrico

e l'idrogeno dell'acqua si combinano per produrre l'ammoniaca, e trovasi un nitrato ammonico nella soluzione. Lo stagno ossidato non è disciolto dall'acido, e lascia sempre questo sale in dissoluzione; il ferro poi è precipitato pressochè interamente dall'ammoniaca formatasi, quando si fa digerire l'acido con più quantità di limaglia di ferro che non può disciorne.

Allorchè si mesce il gas ammoniaco con un acido gasoso qualunque, come l'acido carbonico od idroclorico, esso è condensato immediatamente, e forma un precipitato simile alla neve, ch'è un carbonato ammoniacale, oppure sale ammoniaco. In questo caso, il gas ammoniaco si condensa, sia colla metà del suo volume, sia con un volume uguale al suo, o il doppio dell'acido gasoso. Lo stesso precipitato si forma nell'aria, sopra gli acidi volatili, allorchè si accostano ad un liquido contenente ammoniaca libera. Questa reazione è si manifesta che, quando un liquore non contiene abbastanza ammoniaca per poterne dimostrar la esistenza con un altro metodo, essa distinguesi pel fumo leggiero che appare intorno un turacciolo di vetro, imbevuto di acido nitrico o di acido idroclorico, che accostasi alla superficie del liquore.

L'ammoniaca si combina col solfo e col fosforo. Io parlerò della prima di queste combinazioni trattando dei solfuri di ammonio: l'altra poi si ottiene esponendo il fosforo puro e secco, sul mercurio, all'azione del gas ammoniaco. Il gas viene assorbito, e il fosforo convertito in un corpo di color carico, quasi polveroso; le di lui proprietà non furono esaminate fino ad ora.

L'ammoniaca scioglie diversi ossidi metallici, con alcuno dei quali essa produce composti notabilissimi. L'oro e l'argento fulminanti sono combinazioni degli ossidi di questi metalli coll'ammoniaca, così chiamati per la istantanea decomposizione accompagnata da esplosione, cui soggiaciono quando si espongono a mite calore. Io li descriverò in appresso. La proprietà, che questi corpi hanno di fulminare, dipende perch'essi decompongonsi istanta-

neamente quando si fanno riscaldare; l' idrogeno dell' alcali brucia a spese dell' ossigeno dell' ossido, e l'acqua che ne risulta, congiunta al gas nitrogeno, che il calore dilata al momento della combustione, produce l' esplosione.

Le materie animali vengono poco intaccate od alterate dall'ammoniaca, la quale ne scioglie piccolissimo numero.

Quest' alcali ha affinità più deboli che quelle degli alcali fissi.

Esso serve a diversi usi. Impiegasi frequentemente in medicina, e sotto più forme differenti, tanto esternamente che nell'interno.

Prima di entrare in considerazioni teoriche riguardo all'ammonio e all' ammoniaca, parlerò d' un fenomeno intimamente congiuntovi, della maniera cioè *con cui il potassio o il sodio si comporta nel gas ammoniaco*.

Thenard e Gay-Lussac fecero vedere che, quando si riempie una storta di vetro di gas ammoniaco secco, e col mezzo d' un filo di ferro vi si fa entrare a traverso il mercurio certa quantità di potassio o di sodio, il metallo assorbe il gas e si copre di una crosta bianca. Se si riscalda sopra una lampana a spirito di vino, l'assorbimento si fa più rapidamente, la tinta bianca passa al giallo carico, e la superficie del metallo finisce col divenire brillante e netta; mentre la combinazione, nuovamente prodotta, prende un colore verdastro. Si fonde e cola sulle pareti. Se si prolunga l' esperienza finchè il potassio o il sodio siasi interamente consumato, si trova che il metallo assorbì una parte del gas ammoniaco, e un' altra parte ne decompose; di maniera che una quantità d' idrogeno corrispondente a quella che il metallo avrebbe sviluppata dall'acqua, venne già resa libera. Davy pretende nondimeno che dietro l'esperienze da lui diligentemente eseguite su tale oggetto, si svolga sempre, nella decomposizione dell'ammoniaca mediante il potassio, $\frac{1}{2\,1}$ di meno d' idrogeno che in quella dell' acqua. Egli trovò che 8 grani di potassio assorbono 16 pollici cubici di gas ammoniaco, e svolgono $8\frac{1}{2}$ pollici cubici di gas idrogeno; mentre lo stes-

so potassio ne svolge dell' acqua 8 $\frac{1}{2}$ pollici cubici. Il nuovo corpo formatosi, raffreddatosi, è dotato delle seguenti proprietà. Esso è d' un verde olivastro carico, e, veduto in lamine sottili, è trasparente d' un bruno chiaro. La sua spezzatura è cristallina. Esso precipitasi al fondo dell' olio di sassafras, per cui è più grave dell' acqua. Entra in fusione ad una temperatura un poco superiore di + 100 gradi, e non è conduttore dell'elettricità. Brucia nel gas ossigeno, e produce idrato potassico unitamente a gas nitrogeno. Esposto all' aria, si fonde lentamente, senza assorbire ossigeno, ed esala dell' ammoniaca. Si pretende che sia possibile di conservarlo nel petrolio. L' acqua lo decompone vivamente, producendo potassa, ammoniaca, e, dietro l' esperienze di Davy, d' una piccola quantità di gas idrogeno. Thenard e Gay-Lussac non parlano di alcun gas che si svolga in questa circostanza. Se l' asserzione di Davy è esatta, deve svolgersi nell' acqua una quantità di gas idrogeno uguale a quella di meno che svolge il potassio allorchè agisce sull' ammoniaca che quando si ossida nell' acqua. Si potrebbe congetturare che, nell' esperienze del chimico inglese, una certa quantità di potassio non fosse saturata di ammoniaca, perchè il corpo olivastro non fosse stato riscaldato quanto basta nel gas ammoniaco. Non è possibile dir giustamente cosa sia questo corpo, nè quale idea debba formarsi della sua composizione. Gay-Lussac e Thenard lo considerano come una combinazione di nitruro di potassio coll' ammoniaca, cioè a dire col nitruro d'idrogeno, e gli danno il nome di *azoturo ammoniacale di potassio*. Sembra risultare dalle loro sperienze che la medesima quantità di potassio svolga sempre la stessa quantità d' idrogeno; ma che, secondo che la temperatura fu più o meno elevata durante la sua formazione, essa può assorbire quantità più o meno considerabili di ammoniaca. In tutti i casi è evidente che il potassio contenuto in questo corpo, deve, ossidandosi nell' acqua, rendere libera la quantità di gas idrogeno precisamente necessaria per ristabilire allo stato di ammoniaca il corpo che trovasi combinato col potassio.

Se si riscalda questo corpo olivastro fino al rosso oscuro, produce ammoniaca, gas idrogeno e gas nitrogeno, questo ultimo nella stessa proporzione, relativamente al gas idrogeno, di quella ch' esiste nell' ammoniaca, e vi resta infine un corpo d' un grigio intenso, presso che nero, analogo alla piombaggine, che non si fonde minimamente, e che, quando si porta al rosso bianco, comunica un color nero al vetro del vase nel quale si fa la esperienza. Una parte di questo corpo si sublima, e colora egualmente il vetro in nero. Dopo il raffreddamento è fragile, assolutamente opaco e dà una polvere d'un grigio intenso. È conduttore della elettricità, s' infiamma all' aria senza che siavi bisogno di farlo riscaldare, e brucia con una fiamma rossa intensa. Irrorato coll' acqua produce potassa e ammoniaca, senza svolgimento di gas. Combinasi collo solfo e col fosforo, e i composti che ne risultano forniscono potassa e ammoniaca quando si decompongono coll' acqua. Non si unisce minimamente al mercurio.

Ecco come Thenard e Gay-Lussac spiegano quanto accade nella operazione. La combinazione dell' ammoniaca col nitruro di potassio è decomposta, e una porzione dell' alcali è prodotta senz' alterazione, mentre un' altra è convertita, dal calore, in idrogeno ed in nitrogeno: il nitrogeno, che durante la formazione del corpo olivastro si era separato dal suo idrogeno, resta sol combinato con tutto il potassio, donde risulta il nitruro di potassio. Ora è chiaro che quando quest' ultimo si ossida nell' acqua, e l' idrogeno basta esattamente per formare l' ammoniaca col nitrogeno, il potassio deve trovarsi combinato con un sesto della quantità di nitrogeno, necessaria alla produzione della porzione di acido nitrico che la potassa esigerebbe per essere saturata.

Il sodio produce un nitruro di sodio corrispondente.

D' altro canto le sperienze di Davy non pareano suscettive di conciliarsi con questa ipotesi. Davy prese una certa quantità del corpo nero, da lui ottenuto facendo agire otto grani di po-

tassio sovra il gas ammoniaco e arrossare in seguito la massa verde risultata. Egli la fece ossidare dall' acqua, in una campana di vetro piena di questo liquido, ed ottenne così della potassa, dell' ammoniaca, e $\frac{3\,1}{1\,0\,0}$ di pollice cubico di gas idrogeno, o all' incirca tanto ch' egli avea conosciuto che il potassio ne svolge di meno dall'ammoniaca di quello che dall' acqua. Inoltre trovò, che se si fa riscaldare la massa olivastra, fino al rosso bianco, in un tubo di ferro, si ottiene più d' idrogeno e meno di nitrogeno che l' ammoniaca non avrebbe dovuto produrre; parecchia potassa resta nel tubo di ferro, e il potassio meno in eccesso si sublima. Quando si mesce il corpo olivastro con maggior quantità di potassio, e si riscaldi rapidamente, fino al rosso bianco, in un tubo di ferro, si ottiene ancor più gas idrogeno e meno di gas nitrogeno. Al contrario, se si fa riscaldare questo medesimo corpo in un tubo di platino, ove possa stendersi sopra una gran superficie, si ottiene l' ammoniaca presso che indecomposta, e il potassio si combina col platino. La formazione della potassa, in queste sperienze, supporrebbe la presenza dell' ossigeno nell' ammoniaca; e dacchè la giunta d' una maggiore quantità di potassio minuisce quella del gas nitrogeno, aumentandone quella dell' idrogeno, si potrebbe presumere, che il nitrogeno si trovi ridotto allo stato d' idrogeno per una sottrazione d' ossigeno. Io devo aggiungere che Davy egli medesimo, negli scritti pubblicati di poi, sembra non prestar fede a queste sperienze, senza dire nondimeno ch' egli le abbia ripetute con risultamento diverso.

Vi sono due maniere di ravvisare la composizione dell' ammoniaca, e spiegare i suoi fenomeni. Noi abbiamo veduto che gli alcali fissi, sottomessi allo stesso modo di decomposizione colla pila elettrica, producono egualmente amalgami col mercurio; che questi amalgami sono leggieri, che cristallizzano quando non contengono che piccola quantità del metallo ripristinato; ecc. L' analogia ci conduce dunque direttamente, quando si tratta di

spiegare i fenomeni della formazione dell'amalgama d'ammonio, ad ammettere ch'esso dipende da una simile ripristinazione, nella quale l'ossigeno è attratto al polo positivo (o serve all'ossidazione dell'idrogeno di una porzione di ammoniaca, ciò che torna lo stesso); mentre al lato negativo, un metallo si unisce al mercurio per produrre un amalgama. Del resto, qualunque opinione si possa avere, relativamente alla natura del nitrogeno e dell'idrogeno, tutti quelli che vorranno essere conseguenti, converranno della giustezza di questa conclusione. Siccome l'idrogeno e il nitrogeno non contengono gli stessi radicali, bisogna che il metallo che si unisce al mercurio sia un composto: ed è qui appunto che i chimici si dividono fra due teoriche opposte.

1.° Da un lato, è da presumere che il corpo combinato col mercurio o l'ammonio, sia un metallo composto d'idrogeno e del radicale presunto del nitrogeno cui diremo *nitrico;* e che, quando l'ammonio si converte in ammoniaca coll'ossidazione, combinisi con quanto ossigeno bisognerebbe per convertire il nitrico in nitrogeno: di maniera, che quando l'alcali è composto per una temperatura elevata, il nitrico assorbe tutto l'ossigeno, si converte in nitrogeno, e l'idrogeno si trova messo in libertà. Questa ipotesi ha per essa tutti i calcoli forniti dalla teorica delle proporzioni chimiche, le quali indicano la stessa quantità d'ossigeno nel nitrogeno, sia che si calcoli secondo la capacità di saturazione dell'ammoniaca come base, sia che si calcoli secondo quella dell'acido nitrico o dell'acido nitroso, specialmente nei loro sottosali. In questo caso, l'ammoniaca sarebbe composta di 53,4 parti di metallo, e 46,6 d'ossigeno; l'ammonio di 32,56 parti d'idrogeno, e 67,44 di nitrico.

Ma a questa ipotesi opponesi, che i calcoli sopra i quali è appoggiata sono semplici possibilità, e non prove perentorie. Fino al presente non si pervenne con alcun mezzo a decomporre il nitrogeno, o ad estrarne l'ossigeno, se l'esperienze di Davy, ond'egli ha parlato precedentemente, si considerano come incerte od inesatte.

2.° Gay-Lussac e Thenard hanno cercato mostrare che, quando il mercurio produce cotesto amalgama, esso combinasi col gas idrogeno e col gas ammoniaco; e con ciò parcva intendessero una vera dissoluzione di questi gas nel metallo liquido. Ma senza negare la dissoluzione, si potrebbe concepirla altramente, e dire che in questa circostanza si forma un corpo metallico composto di nitrogeno con maggior quantità d'idrogeno che non se ne trova nell'ammoniaca; e che l'idrogeno dell'acqua, decomposta dalla pila elettrica, si combina coll'ammoniaca, al lato negativo, e produce il metallo che si amalgama col mercurio. Di vero, questa ipotesi non ha analogia diretta colla teorica della ripristinazione degli alcali fissi in contatto col mercurio, ma si concilia meglio colle esperienze. Thenard e Gay-Lussac introdussero in un barometro, attraverso il mercurio, una certa quantità dell'amalgama che si ottiene decomponendo il sal ammoniaco coll'amalgama del potassio: quaudo questo corpo giunse nel vuoto, fu decomposto, e diede alquanto gas ammoniaco, mescolato con gas idrogeno, nella proporzione di 10:4. Peraltro questa proporzione relativa non potrebbe essere esatta, perciocchè i 10 volumi d'ammoniaca ne contengono 15 di gas idrogeno, de' quali 4 non è un sottomoltiplo. Tuttavia può esservi un errore di osservazione; conciossiachè portando la proporzione a 10:5, l'ammoniaca ha assorbito, per costituirsi metallo, $\frac{1}{7}$ dell'idrogeno ch'essa conteneva innanzi, e l'ammonio sarebbe composto d'un volume di gas nitrogeno, e quattro di gas idrogeno. Questa sperienza e molte altre ancora, che Thenard e Gay-Lussac fecero, per provare che l'amalgama d'ammonio contiene l'ammoniaca e l'idrogeno, concluderebbono, se, come abbiamo veduto, la quantità d'ammonio combinato col mercurio non fosse sì poco considerabile, che basta un' orma pressochè inevitabile di umidore per convertirla in ammoniaca nell'ossidazione, nel senso della prima ipotesi: ciocchè spiegherebbe il risultamento apparente d'uno svolgimento simultaneo di gas ammoniaco e di gas idrogeno. Le sperienze sovra il potassio nel gas ammoniaco, ripetute colle debite cure per togliere questi dubbi,

forniranno probabilmente dati più positivi per decidere quale delle due teoriche si debba considerare la più esatta. Se quella onde ho parlato ultimamente è la più giusta, ciocchè sembra fino al presente verisimile, si possono dedurre le conseguenze seguenti:

1°. Il potassio può combinarsi col nitrogeno, e produrre così il corpo somigliante alla piombaggine.

2°. La massa olivastra è una combinazione di nitruro di idrogeno e di nitruro di potassio.

3°. Un volume di nitrogeno e tre volumi d' idrogeno costituiscono l'ammoniaca.

4.° Finalmente, un volume di gas nitrogeno può combinarsi con quattro volumi di gas idrogeno, e rappresentare in questa combinazione il metallo con cui il mercurio è unito nell'amalgama di ammonio. All'epoca dei primi tentativi di ripristinazione fatti sugli alcali, Gay-Lussac e Thenard offrivano per ispiegazione, che l'alcali non si ripristinasse, ma decomponesse una certa quantità di acqua, il cui ossigeno si porta al conduttore positivo; mentre l' idrogeno si combina con l'alcali al filo negativo, e così produce il metallo. Essi non furono convinti della disossidazione degli alcali col mezzo della pila, se non quando scuoprirono i surossidi, la cui esistenza era incompatibile coll' ipotesi sopraccitata. Ma, dietro quanto ho già detto, è chiaro che la loro teorica della metallizzazione della potassa o della soda, sembra essere esatta relativamente a quella dell'ammoniaca, la quale si combina in tal caso con un terzo di più d' idrogeno di quello che conteneva prima, e si converte per tal guisa in un corpo dotato di proprietà metalliche.

Mentre i radicali degli altri alcali si ossidano a scapito dell'acqua, e svolgono gas idrogeno, l'ammonio si converte in ammoniaca, ugualmente con isviluppo di gas idrogeno, il quale non proviene dall'acqua, ma dal metallo medesimo. Così, in questo caso, troviamo con una perfetta identità nelle circostanze esterne la medesima differenza riguardo all'intima natura delle cose che abbiamo veduto esistere nella manie-

ra con cui gl'idroacidi si comportano colle basi salificabili, comparativamente agli ossiacidi.

L'ammoniaca, come gli altri alcali, forma, cogli acidi, sali particolari perfettamente neutri; ma io non ne conosco nessuno scevro di acqua, quantunque certamente alcuni sottosali ammoniacali non ne contengono punto. Entra, nella composizione di tutti i sali ammonici neutri, una certa quantità di acqua, di cui non si può spogliarli senza decomporli, e il cui ossigeno sta a quello dell'acido nella stessa proporzione come nell'acido acquoso, o come nelle basi dalle quali l'acido è neutralizzato. La quantità d'idrogeno in quest'acqua è quella che esattamente occorre a convertire l'ammoniaca in ammonio. Egli è notabilissimo a questo proposito, che i sali ammonici ossiacidi, i quali contengono due volte questà quantità di acqua, sono isomorfi coi sali potassici anidri; mentre i sali aloidi potassici ed ammonici sono isomorfi allo stato anidro. Se presentemente consideriamo le combinazioni degli idroacidi coll'ammoniaca, troviamo ch'esse avvengono in proporzioni tali che l'idrogeno dell'acido è esattamente in quantità bastante per produrre l'ammonio coll'ammoniaca, e che in conseguenza i sali di questa specie, come quelli formati da metalli semplici, sono composti di un corpo alogeno e di un metallo, vale a dire del metallo composto ch'io chiamo ammonio. Quindi, per esempio, un volume di acido idroclorico si combina con un volume di gas ammoniaco, per produrre un sal neutro (il sale ammoniaco) che, in quest'ipotesi, è un composto di cloro e di ammonio, e deve in conseguenza esser chiamato cloruro ammonico. La composizione del gas ci prova che la proporzione fra l'ammoniaca e l'idrogeno dell'acido è tale che ne risulta l'ammonio: infatti, il gas acido idroclorico contiene la metà del suo volume di gas idrogeno, mentre l'ammoniaca ne contiene una volta e mezzo il proprio, cioè a dire tre volte altrettanto che il gas acido. Ma se noi vogliamo combinare insieme il cloro e l'ammoniaca, non si uniscono nulla più che la potassa ed il cloro, cioè, se non siasi precedentemente operata una decomposizione. Abbia-

mo veduto che formasi sale ammoniaco o cloruro ammonico, e che svolgesi gas nitrogeno, perchè una parte dell'ammoniaca cede il suo idrogeno ad un'altra parte, e la converte in ammonio; il che rende parte del nitrogeno libero. Vedremo in appresso che lo stesso avviene quando si fa riscaldare il solfo coll' ammoniaca.

Possiamo presentemente concepire la decomposizione del cloruro ammonico, o sale ammoniaco, col mezzo della calce nella preparazione del gas ammoniaco. La calce è un corpo ossidato che non può combinarsi col cloro del cloruro ammonico senza prima ripristinarsi. Ma l'idrogeno che converte l'ammoniaca in metallo, è esattamente bastante per ripristinare tutta la quantità di calcio (radicale metallico della calce) necessaria per saturare la quantità di cloro con cui l'ammonio trovasi combinato. Quindi ne risulta cloruro calcico, ammoniaca che si svolge, ed acqua che si condensa nel recipiente. In conseguenza, allorchè la calce è ridotta allo stato di calcio dall'ammonio, l'ammonio perde la sua natura metallica e diviene alcali, non già per l'ossidazione, come accadrebbe al potassio, per esempio, ma per la conversione della quarta parte del suo idrogeno in acqua, che si separa dall' ammoniaca.

Come base salificabile l'ammoniaca può venire considerata sotto due punti di vista differenti: 1.° Negli *ossisali neutri*, essa ha bisogno della presenza d'una certa quantità d'acqua, il cui idrogeno è uguale a quello che converte l'alcali in metallo, come se la base salificabile fosse in tal caso una combinazione del metallo ammonio con quanto ossigeno occorre per convertire la quarta parte del suo idrogeno in acqua. Nei *sali aloidi neutri*, l'ammoniaca prende la stessa quantità d'idrogeno senza ossigeno. Allorchè l'ammoniaca precipita da un sale aloido un'altra base salificabile, allo stato di ossido, trovasi dell'acqua decomposta, tanto dal metallo che viene ossidato e separato dal corpo alogeno, che dall'ammoniaca, la quale combinasi coll'idrogeno di quest'acqua per divenire ammonio. Ecco il perchè si possono, a questa maniera, ottenere degli ossidi metallici, che, senza

questa circostanza, non avrebbero avuto la facoltà di decompor l'acqua. 2.° Al contrario, nei *sottosali dell'una e dell'altra specie*, l'ammoniaca entra senza aggiunta di acqua o di idrogeno; e di ciò si può facilmente convincersi introducendo i sali anidri della più parte delle basi nel gas ammoniaco, il quale viene da essi assorbito in grande quantità. Molti cloruri, joduri e cianuri metallici, sono dotati di questa proprietà ad un alto grado. L'ammoniaca si comporta, in tal caso, assolutamente come le altre basi salificabili, relativamente ai moltipli della capacità di saturazione ordinaria dell'acido o del corpo alogeno, secondo i quali combinasi coi sali formati con eccesso di base.

Solfuri di ammonio. — Allorchè il gas ammoniaco si combina colla metà del suo volume di gas solfido idrico, possiamo considerare l'idrogeno di questo come unito all'ammoniaco nella quantità da produrre l'ammonio; donde ne viene che il risultamento è un solfuro ammonico.

L'ammonio si combina col solfo in più proporzioni differenti, che ottegonsi mescendo e stillando i diversi gradi di solforazione del potassio col cloruro ammonico. Soltanto bisogna procurare di non usare il solfuro di potassio in eccesso, allorchè si vogliono avere i gradi determinati interiori di solforazione dell'ammonio; poichè allora il solfuro di potassio eccedente si converte in persolfuro, e l'ammonio distilla, combinato con una quantità indeterminata di solfo. In questa reciproca decomposizione del solfuro ammonico e del solfuro di potassio, il potassio si combina semplicemente col cloro, e l'ammonio col solfo.

I diversi gradi di solforazione dell'ammonio sono tutti solubili nell'acqua e nell'alcoole. Si possono ottenerne alcuni allo stato anidro. Il gas ammonico non è assorbito dal solfo, perchè manca l'idrogeno mineralizzatore. Ma se si fanno passare insieme vapori di solfo e di gas-ammoniaco attraverso un tubo rovente, una parte dell'alcali si decompone e cede il suo idrogeno all'altra, la quale così si converte in ammonio; allora i prodotti sono solfuro ammonico, e gas nitrogeno

che si svolge (1). Se si raccolgono i vapori in un recipiente fortemente freddato, si producono grossi cristalli gialli di solfuro di ammonio, dei quali non si è determinato il grado di solforazione. Talvolta anche si ottiene un poco di solfoidrato ammonico, sotto la forma di un sublimato scolorito. Se si mesce la calce viva finamente polverizzata con solfo e sale ammoniaco, e si distilli il miscuglio, passa nel recipiente un liquido giallo, che diffonde densi fumi nell'aria, e ch'esala un odore di ammoniaca. Il fumo non è prodotto, come negli acidi fumanti, dall'umidità attratta dall'atmosfera; esso dipende dalla ossidazione della combinazione volatile, la quale ossidatasi si precipita sotto forma di polvere, producendo una specie di nebbia. Perciò questo liquido non fuma nei gas privi di ossigeno. Tale combinazione era conosciuta altre volte sotto il nome di *spirito fumante di Boyle.* Essa non contiene il persolfuro di ammonio, che ottiensi facendo digerire l'ammoniaca col solfo, da cui risulta un liquido oleoso che più non fuma, probabilmente perchè questo solfuro è meno volatile. Non si può disciorre questo solfuro nell' acqua senza che si decomponga e perda il solfo aggiuntovi posteriormente.

Il solfuro ammonico ha, come il solfuro potassico, molta tendenza a combinarsi coi solfuri elettronegativi. Alcuni considerano questa solfobase con una combinazione salina di solfido idrico e di ammoniaca, nella quale l' ammoniaca non sia unita che con la metà del solfido esistente nel sale, che noi chiamiamo solfoidrato ammonico. Ma è chiaro che questa combinazione non può essere riguardata come un solfoidrato, poichè alla maniera dei solfobasi dei metalli semplici, essa si unisce a tutti i solfidi, e i solfosali ammonici che risultano sono, quando possono cristallizzare, isomorfi coi solfosali corrispondenti di potassio. Questa circostanza parla anche in favore dell'ipotesi che io ho sviluppata precedentemente riguardo gli ossisali ammonici.

(1) Non v'ha dubbio che il calore riduca a tal modo una parte del gas ammoniaco in gas idrogeno e in gas nitrogeno.

Il solfuro ammonico è composto di 53,01 parti d'ammonio e 46,99 di solfo.

5. *Del Bario.*

Per ottenere questo metallo, impiegasi il mercurio come conduttore negativo, sul quale si colloca l'idrato baritico ridotto in chiara poltiglia coll'acqua. Si immerge in questa poltiglia un filo di platino che parte dal polo positivo. Bisogna che la batteria elettrica sia composta di moltissime piastre, ed abbia molta intensità; diversamente non si decompone che l'acqua soltanto. L'amalgama che si ottiene si distilla in vasi di vetro ripieni di gas idrogeno. Il mercurio si volatilizza, e il bario rimane, benchè imperfettamente, scevro di mercurio. Non bisogna spingere il calore fino al rosso, perchè allora il vetro viene decomposto.

Si può anche procurarsi il bario, senza il concorso dell'elettricità, facendo roventare la barite in un tubo di ferro, a traverso il quale si dirige una corrente di vapore di potassio. Ottiensi a questa maniera un miscuglio di bario e di sottossido di potassio. Se ne estrae il metallo col mezzo del mercurio, dal quale si spoglia stillando.

Il bario rassomiglia all'argento. Cade in fondo dell'acqua, nonchè dell'acido solforico concentrato; si ossida vivamente nell'acqua, svolge gas idrogeno e si converte in barite. All'aria si copre poco a poco d'una crosta di terra. Entra in fusione prima di essere roventato, ed a questa temperatura decompone il vetro senza volatilizzarsi. Si può un poco comprimerlo, di maniera che non sembra affatto privo di malleabilità.

Si conoscono due gradi di ossidazione del bario: la *barito* e il *surossido di bario.*

1.° La barite venne scoperta da Scheele, nel 1774. La si chiamò prima *terra pesante,* a cagione del suo molto peso; ma in seguito si cangiò questa denominazione in quella di barite che ha la medesima

significazione. La natura ci offre la barite principalmente combinata coll'acido solforico, in un minerale cristallizzato, che chiamasi *spato pesante.* Incontrasi anche talvolta, unita all'acido carbonico, in un altro minerale chiamato *witherite.*

Ecco il metodo usato ordinariamente ad estrarla dal solfato di barite o spato pesante. Si prendono otto parti di spato privato coll'acqua delle parti eterogenee, ed una di carbone; si riducono in polvere finissima, e si mescono esattamente insieme, aggiungendovi due parti di resina o di farina di formento. S'introduce il miscuglio in un crogiuolo, e lo si espone, per tre quarti d'ora, in un fornello a mantice, ad una temperatura vicina al rosso bianco. Nella calcinazione il carbone si combina coll'ossigeno dell'acido solforico e della barite; ne risulta un gas ossido carbonico che si svolge, ed il solfo resta combinato col bario. Si aggiunge resina o farina, perchè, fondendosi per l'azione del calore, essa penetra intimamente nella massa, unita al carbone, il che moltiplica i punti di contatto fra il carbone, di sua natura infusibile, e lo spato pesante. La massa, così ottenuta, è un miscuglio di solfuro di bario e di carbone. Si mesce con acqua bollente, e si aggiunge poco a poco alquanto acido nitrico, mescendo sempre finchè non si svolge più gas solfido idrico. Allora si feltra la soluzione calda, e si lava il residuo, che contiene spesso molto spato pesante, non decomposto. Si evapora il liquido fino al punto di cristallizzazione; i cristalli sono un nitrato baritico. Si ridisciolgono, si fanno cristallizzare una seconda volta, poi si calcinano in una sorta di porcellana, finchè al rosso bianco non isvolgasi più alcun gas. Il residuo è la barite pura. Se non si spinge tale calcinazione assai lungi, si ottiene una combinazione di barite e di ossido nitroso, che alcuni chimici presero a torto per surossido di bario. La calcinazione del nitrato baritico può operarsi in un crogiuolo coperto di argento puro.

Si ottiene anche la barite facendo fondere lo spato pesante in polvere fina per un'ora, col doppio di carbonato potassico, oppure facendolo bollire per lungo tempo con una soluzione di questo sale. L'a-

cido solforico dello spato pesante si combina allora colla potassa, e produce nn solfato potassico, mentre l' acido carbonico si unisce alla barite; il solfato potassico resta disciolto nell'acqua bollente, e il carbonato baritico rimane insolubile nel liquore. Peraltro lo spato pesante non è decomposto a questa maniera che incompletamente, e ne resta sempre una certa quantità mescolato col carbonato baritico. Perciò bisogna disciorlo nell' acido nitrico, o nell' acido idroclorico, e precipitarlo col carbonato potassico.

Si può spogliara la barite dell'acido carbonico operando come segue: 100 parti di carbonato baritico puro, fattosi leggiermente roventare, si uniscono intimamente con 6 a 10 parti di carbone di legno finamente polverizzato, poi si riduce il miscuglio col mezzo della mucilaggine di gomma adraganti, in una pasta dura, colla quale si fa una pallottola; questa introducesi in un crogiuolo bene intonacato di carbone, il quale si copre esattamente con un più piccolo crogiuolo rovesciato. Il crogiuolo si espone, per tre quarti d' ora od un' ora, ad un fuoco di fucina. Se può aversi una buona storta di gres, vi si introduce la massa e la si riscalda in un fornello a mantice, finchè non esce più gas. Sotto l' influenza d' una temperatura elevata, il carbone decompone l' acido carbonico, e lo converte in gas ossido carbonico, il quale, non avendo affinità per la barite, s'invola sotto forma gasosa. La barite rimane pura, mescolata tuttavia con un poco di carbone in polvere, e talvolta anche con una piccola quantità di carbonato non decompostosi.

Lo stesso metodo può anche servire ad estrarre la barite caustica dal carbonato naturale o witherite. Ma questo minerale è molto più difficile a decomporsi, perchè le sue molecole aderiscono più intimamente le une alle altre, che quelle del carbonato ottenuto colla precipitazione.

Si può anche disciogliere il carbonato baritico nell'acido nitrico, e decomporre il nitrato esponendolo al fuoco, come venne indicato.

La barite ottenuta coll'uno o coll'altro di questi metodi è anidra,

e non si perviene a fonderla che col mezzo d' una corrente accesa di gas ossigeno e idrogeno, o nel foco d' uno specchio ustorio. Essa è di un bianco grigiastro. Quando si umetta coll' acqua, si riscalda assai, e si riduce, dopo qualche tempo, in polvere fina e bianca. Se si aggiunge maggior quantità di acqua, essa rappigliasi in una massa cristallina e dura come la pietra. In un vase ben chiuso, è disciolta da grande quantità di acqua bollente; la soluzione porta il nome di *acqua di barite*. Se, schiaritasi, si evapora in una storta fino ai due terzi, e poi si lascia freddare, la barite cristallizza. Si evapora nuovamente l'acqua madre fino ai due terzi, e si lascia cristallizzare, il che ottiensi più facilmente allorchè si raffredda molto il liquore. Continuasi allo stesso modo finchè si formano cristalli. Questi sono un *idrato baritico*, e contengono tanta acqua di cristallizzazione, che il loro peso è più del doppio maggiore di quello della barite anidra.

L' idrato baritico ha un sapor acre, caustico ed alcalino. Agisce come veleno sugli animali viventi. Il suo peso specifico è di 4,0. Ad alta temperatura si fonde nella propria acqua di cristallizzazione che si evapora poco a poco, in maniera che finisce col perderla intieramente, e resta sotto forma di polvere. In questo stato il suo peso diminuisce della metà. A temperatura ancor più elevata, però meno di quella che occorre a fondere l'argento, si fonde e diviene scorrevole come l'olio. Versato sopra un corpo freddo si solidifica, e prende un aspetto cristallino, di maniera che molto rassomiglia alla potassa fusa e colata. Non perde per questa operazione l' acqua che lo costituisce allo stato d' idrato, perchè non può essere scacciata dal fuoco.

Esposto all' aria, l' idrato baritico attrae l' acido carbonico, e va in polvere trasformandosi in carbonato. L' acqua di barite, esposta all' aria libera, si copre d' una pellicola di carbonato, che finisce col cadere al fondo del vase, e che si rinnova finchè il liquore non contiene più barite in dissoluzione. Se si fa lentamente congelare l'acqua di barite, la terra cristallizza e si possono ottenere così cristalli voluminosissimi e regolari di barite.

L' idrato baritico è solubile nell'alcoole, ma esige per disciorvisi 150 a 200 parti di questo liquido bollente.

La barite è notabile per la sua possente affinità all' acido solforico, che sorpassa quella di tutte le altre basi salificabili. Il composto che forma con quest'acido è assolutamente insolubile nell'acqua: perciò adoprasi la barite, nelle sperienze chimiche, per riconoscere la presenza e la quantità di acido solforico. Essa è anche, nell'analisi delle sostanze che contengono solfo, il mezzo più sicuro cui si possa ricorrere per determinarne la quantità: a tale oggetto si converte il solfo, col nitro o coll'acido nitrico, in acido solforico, che si precipita poi mediante un sale baritico qualunque.

La barite è composta di 89,55 parti di bario, e 10,45 di ossigeno. 100 parti di bario ne assorbono 16,17 di ossigeno per produrla. L'idrato fuso contiene 89,48 parti di barite e 10,52 di acqua.

2.° *Surossido di bario.* Si ottiene bruciando il bario nel gas ossigeno, e facendo roventare la barite caustica e anidra in un tubo di porcellana a traverso il quale si dirige una corrente di gas ossigeno. Questo viene intieramente assorbito, e allorchè comincia ad uscire per l'altra estremità del tubo, il bario è quasi interamente surossidato. Si continua l'operazione per qualche tempo, affine di saturare completamente il bario coll' ossigeno. Bisogna far passare il gas ossigeno sull'idrato potassico prima che arrivi sul bario onde privarlo dell' acido carbonico e dell'acqua, che ambidue decompongono il surossido.

Il surossido ha una tinta grigia sucida. Polverizzato e mescolato coll'acqua, si riduce in polvere estremamente fina e bianca come neve, senza produrre il menomo sviluppo di calore. Questa polvere è l'*idrato del surossido di bario.* La proprietà ch' esso ha di combinarsi coll'acqua, ci fece conoscere il surossido idrico; poichè, quando si mesce quest' idrato con un acido diluito, la barite si combina coll'acido, mentre l'acqua e l'ossigeno, che si svolgono nel tempo stesso, danno origine ad un nuovo composto. Se si versa sull' idrato di surossido di bario, una soluzione di alcuni sali metallici, come il

nitrato manganico, zinchico, rameico o nichelico, la barite si combina coll'acido, e l'ossido metallico passa allo stato di surossido. Si può far roventare il surossido di bario senza che si decomponga: ma ad un'altissima temperatura perde, nei vasi aperti, una parte del suo ossigeno. Al contrario, il suo idrato è decomposto dall'acqua bollente con isviluppo di gas ossigeno, e non si può diseccarlo nè col calore, nè sotto il recipiente della macchina pneumatica. Si ottiene quest'idrato sotto forma di pagliette cristalline e setacee, versando una soluzione di surossido idrico nell'acqua di barite. La facilità con la quale si decompone e riprende lo stato di barite, fa ch'esso abbia un sapore alcalino, e reagisca a modo degli alcali sui colori vegetali.

Questo surossido e quelli delle terre che seguono vennero scoperti da Thenard. Egli trovò che il bario contiene, allo stato di surossido, due volte altrettanto ossigeno che ne contiene la barite. In conseguenza è composto di 81,08 parti di metallo, e 18,92 di ossigeno.

Solfuri di bario. Si possono ottenere in varie maniere:

1.° Si fa roventare la barite caustica in un tubo di vetro, attraverso il quale si dirige una corrente di gas solfido idrico, finchè non si formi più acqua, o vapori di solfido carbonico, e che il solfido idrico non viene più assorbito dalla terra. La barite calda diviene rovente subito ch'è toccata dai vapori del solfido carbonico, e continua ad essere rovente finchè non è del tutto decomposta. Col solfido idrico si ottiene il solfuro baritico allo stato di purezza; mentre quello che ottiensi col solfido carbonico è mescolato con carbonato baritico.

2.° Si mesce il solfo colla barite caustica e si fa riscaldare il miscuglio fino al rosso in una storta.

3.° Si mesce il solfato baritico in polvere fina col carbone polverizzato, e si fa roventare il miscuglio in un crogiuolo coperto. Questo miscuglio non diviene piroforico, nè men quando la polvere di carbone si trova in eccesso.

Il solfuro di bario così ottenuto si discioglie nell'acqua bollente, e la dissoluzione saturata fornisce cristalli brillanti, senza colore, e

trasparenti. Sono un solfuro baritico, che contiene dell'acqua di cristallizzazione.

I differenti gradi di solforazione del bario non furono ancora esaminati. Se si fa bollire il solfuro baritico col solfo, questo è disciolto, e si ottiene un persolfuro di bario, proporzionale al persolfuro di potassio. L' idrato baritico, bollito col solfo, produce eziandio questa combinazione; ma ritiene nel medesimo tempo dell'iposolfito baritico in dissoluzione.

Il solfato baritico ridotto in una pasta soda con mucilaggine di gomma adraganti, poi seccato e arroventato fra i carboni, produce il *fosforo di Bologna*, che, quando si conserva in un boccione ermeticamente chiuso, e si esponga alla luce del sole, brilla per qualche tempo con uno splendore giallastro nell'oscurità.

Fosfuro di bario. Si ottiene roventando la barite caustica anidra in un matraccio di vetro a lungo collo, e gettando sopra di essa del fosforo. Si forma un fosfato baritico e un fosfuro di bario; la massa entra in fusione e si presenta, dopo il raffreddamento, con un color bruno di splendore metallico. Troppo forte calore decompone il fosfuro di bario; si volatilizza alquanto fosforo, e rimane la barite. Il fosfuro di bario si decompone nell'acqua e dà origine ad un ipofosfito baritico, con isviluppo di gas fosfuro triidrico.

6. *Dello stronzio.*

Lo stronzio somiglia al metallo precedente e si ottiene alla stessa maniera. Esso è più grave dell'acqua e dell'acido solforico. Si conoscono due gradi di ossidazione, la *stronziana* e il *surossido.*

1.° La *stronziana* trae il suo nome da Strontion, in Inghilterra, ove fu trovata la prima volta, combinata coll' acido carbonico in un minerale chiamato *strontianite*, confuso per lungo tempo col carbonato baritico nativo o witherite. Crawford e principalmente Cruikshànk, furono i primi a sospettare, nel 1790, che la strontianite

contenesse una terra particolare. Questo sospetto fu cangiato in certezza 3 anni dopo da Klaproth e Hope.

La stronziana è alla barite quello ch' è la soda alla potassa. Non ritrovasi in natura in gran quantità, ove essa è sempre combinata o coll'acido solforico o coll'acido carbonico.

Si ottiene pura e caustica collo stesso metodo usato per la barite. Il carbonato stronzianico nativo è più facile a decomporsi che il baritico, calcinando colla polvere di carbone. La stronziana caustica e anidra che risulta dall'operazione è infusibile, come la barite. Quando s'irrora coll' acqua, si riscalda e riducesi in una polvere bianca che, diluita poi, colla quantità d'acqua esattamente necessaria s'indura e rappigliasi in una massa cristallina. Questo è un *idrato stronzianico* combinato coll'acqua di cristallizzazione. Tale idrato è solubile nell'acqua, e suscettivo di cristallizzare allorchè si fa bollire con 50 a 100 parti di acqua, si feltra il liquore ancor bollente, e si lascia freddare con lentezza in un fiasco di vetro bene otturato; cristallizza in pochi aghi, e se ne ottiene nuova quantità evaporando l' acqua madre in apparato distillatorio. Questi cristalli sono idrato stronzianico combinato con acqua di cristallizzazione. Sono trasparenti, ed hanno la forma di aghi o di tavolette aggruppate le une sulle altre, secondo che la dissoluzione era più o meno saturata, o si raffreddi più o men lentamente. Essi contengono fino a 0,68 di acqua di cristallizzazione, e la perdono all'aria, mentre la terra assorbe l'acido carbonico dell'atmosfera, e cade in polvere.

La stronziana è più leggera che la barite; ha anche un sapore meno acre e men caustico, quantunque più forte che quello della calce. Non è niente più venefica della barite. Alla temperatura di + 15 gradi, due parti di idrato cristallizzato ne esigono 104 di acqua per disciogliersi completamente. L'acqua bollente ne scioglie la metà del suo peso. Riscaldato in un crogiuolo di platino, l'idrato abbandona la sua acqua di cristallizzazione, ma non comincia a fondersi che ad un'altissima temperatura, senza perdere l' acqua che lo costituisce allo stato d' idrato. In

un crogiuolo di argilla, si fonde colla materia del crogiuolo, e si cangia in un vetro verdastro. La stronziana è infusibile al cannello ferruminatorio, ma vi diffonde una luce sì risplendente che l'occhio può appena sopportarla:

I sali di stronziana hanno la proprietà di comunicare un bel color rosso alla fiamma dei corpi in combustione: ciò osservasi, per esempio, quando si mette un poco di cloruro stronzianico sul lucignolo di una candela accesa; o facendo bruciare l'alcoole sopra bambagia spalmata di questo sale. Questa proprietà serve a far distinguere immediatamente la stronziana dalla barite.

La miglior maniera di separare queste due terre l'una dall'altra, consiste a servirsi dell'acido idrofluosilicico; il quale precipita i sali baritici, e forma colla stronziana un sale solubilissimo in un leggero eccesso di acido.

La stronziana è composta di 84,55 parti di stronzio, e 15,45 di ossigeno: l'idrato lo è di 85,21 parti di stronziana, e 14,79 di acqua.

2°. *Surossido di stronzio.* Non si è peranco esaminato se si possa ottener questo corpo per via secca.

Si ottiene l' *idrato di surossido di stronzio*, sotto forma di paglicte brillanti, mescendo l'acqua di stronziana col surossido idrico. Le proprietà di questo surossido sono simili a quelle dell'idrato di surossido baritico; ma si può diseccarlo nel vuoto, benchè perda un poco del suo ossigeno. Lo stronzio vi è combinato, secondo Thenard, con due volte altrettanto ossigeno che nella stronziana.

Solfuri di stronzio. Si ottengono nella stessa maniera che quelli di bario. Il solfuro stronzianico sparge una luce rossastra, quando si porta nella oscurità dopo avernelo esposto alla luce del sole.

Se si fa bollire l'idrato stronzianico col solfo e coll'acqua, e si lasci raffreddare il liquore prima che sia perfettamente saturato di solfo, vi si formano, secondo Gay-Lussac, alcuni cristalli prismatici, gialli, che sono un bisolfuro di stronzio. La soluzione gialla contiene un persolfuro di stronzio.

7. *Del calcio.*

Si ottiene questo metallo collo stesso metodo con cui ottiensi il bario. Esso è bianco come l'argento; s'infiamma facilmente all' aria e produce la calce colla sua combustione. L' amalgama di calcio, esposto all'aria, si ricuopre immediatamente d'una crosta nera di calce e di ossido mercurioso. Quando è concentratissimo, è denso e poco scorrevole come l'amalgama di platino, e si ricuopre all'aria di una crosta nera tanto densa che la massa ne diviene solida. Dopo essere stato privato della maggior parte del mercurio colla distillazione, quest' amalgama è solido e duro; si cuopre all' aria d' una crosta calcarea bianca.

Si conoscono due gradi di ossidazione del calcio.

1°. *La calce.* Conosciuta da tutta l'antichità, questa terra è una delle sostanze più sparse nella massa del nostro pianeta. Non si trova mai pura; ma sempre combinata con acidi, per esempio, coll'acido carbonico nelle terre calcaree, nel marmo, nello spato calcareo, nella pietra da calce, nelle conchiglie dei molluschi; coll' acido solforico, nelle differenti specie di gesso; coll'acido fosforico, nelle ossa degli animali; e coll'acido silicico in moltissimi minerali.

Per ottenerla pura, basta calcinare un carbonato calcico fra i carboni, in un fornello a mantice; l'acido carbonico si svolge, e la calce resta pura e caustica. Quando si destina ad usi chimici, si prendono i pezzi di marmo rigettati dagli statuarj, oppure conchiglie di ostriche o di lumache, e, occorrendo, anche calcareo primitivo o terra calcarea. La calce delle conchiglie contiene talvolta un solfuro calcico proveniente dal solfo delle materie animali.

Nelle arti, distinguesi sotto il nome di *calce viva* una sorta di calce caustica, che si ottiene calcinando la pietra da calce in fornaci costruite espressamente. Questa calce è impura. Ha un colore più o meno grigio o giallastro, e contiene allumina, acido silicico, ossido ferrico, con un poco di magnesia e di ossido manganico.

Calcinando il marmo, la pietra calcarea o le conchiglie in mezzo a carboni ardenti, i pezzi divengono grigi e brunastri alla superficie a cagione della cenere che vi si attacca, e che talvolta si fonde con la calce. Bisogna separare questo strato esterno e spezzare in due ciascun pezzo, perchè talvolta il centro è occupato da un nocciolo, non ancora decomposto, di carbonato calcico, che devesi separare dalla porzione calcinata. Si conserva la calce ottenuta in vasi ben chiusi, e specialmente in fiaschi di vetro otturati. Allorchè si calcinano i calcarei impuri ad una temperatura troppo elevata, la calce combinasi intimamente colle sostanze straniere mescolate con essa; il che le fa perdere una parte della sua causticità, e della sua proprietà di stemperarsi coll'acqua. Si propose, per impedire che i pezzi di calce si cuoprano d'una crosta d'impurità, calcinare il marmo o lo spato calcareo in un crogiuolo coperto in una storta di gres. Ma allora dimandasi un calore molto più considerabile per isvolgere l'acido carbonico; e quando troppo si ammucchia la calce e riscaldasi troppo rapidamente, essa si fonde alle pareti del crogiuolo senza abbandonare il suo acido: dopo ciò resiste ancor maggiormente all'azione del fuoco. Se, al contrario, si dirigono vapori acquei sulla massa, mentre la si calcina nella storta, l'acido carbonico se ne svolge molto più prontamente, e si ottiene la calce quasi si presto che a fuoco nudo. Questo fenomeno non è soltanto prodotto dall'acqua in vapore; ma lo è anche dall'aria atmosferica, e da qualunque altro gas, eccettuato l'acido carbonico. Esso dipende perchè il gas acido carbonico si svolge più facilmente in un altro gas, di quello che quand'è obbligato di sollevare la massa di acido carbonico puro che riempie l'apparecchio, e che, per la sua inerzia o la sua pressione, si oppone allo sviluppo del rimanente. Ciocchè accade in tal caso somiglia a quanto avviene riguardo all'acqua, la quale cessa di evaporarsi in un'aria saturata di gas acquoso; mentre la sua evaporazione si opera con tanta maggior rapidità che l'aria si rinnova più sovente alla sua superficie. Io ricorderò a questo proposito che quantunque tutte le specie di gas, eccet-

tuatone quello che devè svolgersi, agiscano assolutamente alla stessa maniera che il gas acquoso, questo merita peraltro la preferenza; sì perch'è più facile procurarselo, e sì perchè condensasi senza lasciare altro residuo nel gas che l'aria atmosferica contenuta nell'acqua, quando la s'introduce nell'apparecchio senza averla prima fatta bollire.

Onde avere, per le sperienze chimiche, una calce perfettamente scevra di acido carbonico la si estingue con un poco di acqua, e si calcina di nuovo in un crogiuolo di platino coperto, ad un fuoco violentissimo. A questa maniera la si ottiene facilmente caustica tanto che si discioglie nell'acido nitrico senza produrre la menoma effervescenza.

La calce pura è bianca; quando è in pezzi sembra leggera, benchè il suo peso specifico sia 2,3. È infusibile. Il suo sapore è acre, caustico, alcalino; irrorata con acqua, spande un odore particolare quasi simile a quello della lisciva. Ha molta affinità per l'acqua: versandone sulla calce viva, si riscalda, fischia come farebbe l'acqua gettata sulla sabbia calda, e si riduce in una polvere bianca e voluminosa, ch'è l'*idrato calcico*. Anche quando si macina la calce con la neve si svolge calore. Si dà all'idrato il nome di calce spenta, per distinguerlo dalla calce viva, termine col quale si distingue nella vita comune la calce caustica e anidra. Se si versa maggior quantità di acqua che non ne abbisogna per estinguere la calce, questa si concreta, diseccandosi, in una massa solida e coerente. La calce viva, esposta all'aria, riducesi in polvere poco a poco attraendo l'umidità e l'acido carbonico; ma impiega più tempo a saturarsi di acido carbonico che la barite e la stronziana. La differenza fra la calce estinta e la calce da sè ridottasi in polvere consiste in ciò, che la prima è un idrato calcico; e la seconda un miscuglio d'idrato e di carbonato calcici, contenenti tanto più carbonato ch'essa restò più esposta all'aria.

L'idrato calcico è solubile anche nell'acqua, ma in molto minor quantità che le due terre precedenti. Una parte di calce ne esige 450 a 520 di acqua per disciogliersi perfettamente. Si è poco esaminata la differenza della sua solubilità nell'acqua

fredda e nella calda; ma Dalton fece vedere che l'acqua fredda ne discioglie più della calda. Secondo lui, occorrono 1270 parti di acqua bollente, e soltanto 778 di acqua a + 15 gradi per disciorne una di calce anidra. E perciò l'acqua di calce preparata a freddo si intorbida quando si fa bollire.

La soluzione dell'idrato calcico nell'acqua porta il nome di acqua di calce. Cuopresi all'aria d'una pellicola di carbonato calcico, la quale cade finalmente al fondo del vase e viene poi sostituita da un'altra simile pellicola; i quali fenomeni si succedono finchè l'acido carbonico dell'aria ha precipitato tutta la calce contenuta nella dissoluzione, assolutamente come accade all'acqua di barite e a quella di stronziana. Se si evapora l'acqua di calce fino a metà, in una storta, e si lasci poi raffreddar lentamente, la terra cristallizza in piccoli aghi. Gay-Lussac provò che, quando si evapora l'acqua di calce sotto il recipiente della macchina pneumatica, l'idrato cristallizza in prismi esaedri regolari. Ignorasi se contiene acqua di cristallizzazione.

La calce ha molta affinità per l'acido silicico, e lo precipita dalla sua dissoluzione nella potassa caustica. Il suo idrato si combina anche colla sabbia quarzosa fina o grossa, quando si mesce colla calce viva, e s'irrora poi il tutto con acqua. Il miscuglio si converte in una massa dura e petrosa chiamata *malta*.

L'acqua di calce discioglie diversi ossidi metallici, principalmente quelli di piombo e di mercurio.

Un carattere che distingue la calce dalle altre terre è quello ch'essa produce coll'acido idroclorico un sale deliquescentissimo (cloruro calcico), e coll'acido solforico un sale voluminoso pochissimo solubile nell'acqua (gesso).

La calce serve a moltissimi usi della vita comune, nelle arti e nelle manifatture. Le più frequenti applicazioni che se ne fanno sono per la preparazione delle malte e pel governo delle terre. In quest'ultimo caso, peraltro, non è come alimento delle piante

ch'essa agisca; ma solamente accelerando la decomposizione dei rimasugli organici, che la terra contiene, e rendendoli con ciò più proprj ad alimentare la vita vegetale.

È composta di 71,91 parti di radicale metallico, e di 28,09 di ossigeno. Rapporto alle sue affinità, quasi sempre essa è inferiore alla barite, alla stronziana, alla soda ed alla potassa: ma costantemente superiore all' ammoniaca e alla magnesia.

L'idrato calcico è composto di 76 parti di terra e 24 di acqua.

2°. *Surossido di calcio.* Ignorasi se sia possibile ottenerlo per via secca.

Si ottiene l'*idrato del surossido di calcio*, versando goccia a goccia l'acqua di calce in una soluzione di surossido idrico; si vedono, dopo alcuni istanti, precipitarsi alcune piccole pagliette brillanti. Se si versa molta acqua di calce in una volta, si precipita sotto forma di polvere bianca. Quest'idrato si decompone da per sè quando si lascia sott' acqua, e la sua decomposizione è accelerata dal calore. Si decompone anche in gran parte, quando si fa seccare nel vuoto. Secondo Thenard, il calcio trovasi combinato con due volte altrettanto ossigeno di quello contenuto nella calce.

Solfuri di calcio —. Si ottengono alla stessa maniera che quello di bario.

Per via secca non si ottiene che il *solfuro calcico.* Quest' è un corpo bianco traente al rossastro, pochissimo solubile nell'acqua, che non soggiace ad alcuna alterazione per parte di essa, nè men quando si tiene lungo tempo. La sua soluzione acquosa è scolorita; ha un sapore epatico e nel tempo stesso alcalino. Allorchè si evapora nel vuoto, il solfuro calcico resta attaccato alle pareti del vase, sotto forma di cristalli bianchi. Questo solfuro luce nella oscurità come quello di bario; quindi chiamavasi altre volte *fosforo di Canton.*

Se si fa bollire l'idrato calcico col solfo e coll' acqua, e si lasci raffreddar lentamente il liquore prima che sia perfettamente

saturato di solfo, se ne separano alcuni cristalli gialli. Essi sono dietro le sperienze di Herschel un bisolfuro di calcio. Questo solfuro contiene, secondo lo stesso chimico, 43,45 per 100 di acqua di cristallizzazione, il cui ossigeno è triplo di quello che occorrerebbe per produrre la calce col calcio. Esige 400 parti di acqua a + 16 gradi per disciorsi; ma si discioglie in minor quantità di acqua bollente. Secondo Herschel, si ottiene maggior quantità di cristalli, lasciando il liquore raffreddarsi a contatto con un eccesso di calce e di solfo.

Allorchè si fa bollire la calce caustica, o meglio il solfuro calcico, coll'acqua e col solfo; questo si discioglie finchè il calcio è combinato con cinque volte altrettanto solfo di quello che v'ha nel suo primo grado di solforazione. Quest'è allora il *persolfuro di calcio.* Quando adoprasi la calce caustica, la dissoluzione contiene inoltre una certa quantità di bisolfuro di calcio, con iposolfito calcico. Adoprasi questo liquore per imbiancare, essendo a miglior prezzo che la lisciva di potassa.

Fosfuro di calcio —. Se si gettano piccoli pezzetti di fosforo sulla calce, riscaldata colla lampana a spirito di vino, in un matraccio di collo lungo, si ottiene un miscuglio di fosfato calcico e di fosfuro di calcio. La terra si gonfia e prende una tinta bruna, analoga a quella del cioccolato. Si aggiunge un eccesso di fosforo, poi si distilla a dolce calore. Se il calore è troppo elevato, le affinità cangiano, il fosforo si volatilizza, e rimane la calce.

Il fosfuro di calce decompone l'acqua con molta facilità, svolge gas fosfuro triidico, e produce un ipofosfito calcico. Non bisogna toccarlo colle mani bagnate, perchè allora s'infiamma facilmente e brucia. Se vi si versa sopra alquanto acido idroclorico, fornisce grande quantità di fosfuro triidico, e quest'è anche il metodo più facile per ottenerlo abbondantemente.

Del Magnesio.

Si ottiene questo metallo, combinato col mercurio, per l'azione dell'elettricità. Bisogna, onde riuscirvi, preparare un miscuglio d'un sale magnesico con alquanto idrato magnesico; poichè questo è per sè stesso quasi interamente insolubile nell'acqua con cui si diluisce.

È molto più difficile separare il mercurio dal magnesio, che dai metalli precedenti; perch' esso comincia a ripristinare il vetro prima che tutto il mercurio sia volatilizzato. Il magnesio, che contiene ancora un poco di mercurio, si precipita al fondo dell' acqua, la decompone, si ossida e si converte in magnesia. Però quest' ossidazione non accade che lentamente, perchè la terra è insolubile nell' acqua; ma l' aggiunta d'un acido la accelera. Il magnesio, esposto all'aria, non tarda a convertirsi in una polvere bianca, ch'è la magnesia, il solo ossido conosciuto.

Resta ancora a sapersi se si può applicare, alla ripristinazione della magnesia, il metodo con cui si ripristinano le terre alcaline precedenti, il quale consiste a far riscaldare i cloruri, ioduri o fluoruri dei loro metalli colla quantità richiesta di potassio; poi separare il sale aloido, colla fusione, dal metallo ripristinato, che si può facilmente esaminare dopo il raffreddamento.

Il magnesio ricevette differenti nomi da diversi chimici. HumphryDavy lo chiamò *magnium*, per evitare di confonderlo col manganese (*manganesium*). Alcuni chimici tedeschi vollero anche chiamarlo *talcium*.

Magnesia. Al principio dell' ultimo secolo, si vendette a Roma, sotto il nome di *magnesia bianca*, una polvere bianca la quale dicevano che avesse la proprietà di guarire tutte le malattie. Dieci anni dopo, si trovò che questa polvere, che credevasi calce, traevasi dal sale d'Epsom; e Black provò, nel 1755, ch'essa costituiva una specie particolare di terra. Le si diede il nome di *magnesia*, ed anche quello di *terra amara*.

La magnesia è meno sparsa in natura che la calce; tuttavia incontrasi nei tre regni.

La si trae dal solfato magnesico, conosciuto comunemente sotto il nome di *sale d' Epsom*, che si estrae in gran quantità da alcune sorgenti dell' Inghilterra e dell'Allemagna. Si fa disciogliere una parte di quésto sale in sei di acqua bollente; e, dopo aver feltrato il liquore ancor caldo, si mésce con una soluzione del pari bollente d'una parte di carbonato potassico puro, ed esente di silice, in quattro parti di acqua pura. Ne risulta un precipitato che si raccoglie, e si fa diseccare, dopo averlo ben lavato. Questo precipitato è un carbonato magnesico, e resta in dissoluzione il solfato potassico. La precipitazione deve farsi al calore dell' ebollizione, perchè altrimente l'acido carbonico della potassa, che trovasi eccedente alla precipitazione della magnesia, ne riterrebbe disciolta in gran quantità. Il precipitato ottenuto si riscalda finchè diviene rovente; il suo acido carbonico si svolge e resta la magnesia pura e caustica.

Questa è per sè stessa interamente infusibile, anche al foco dello specchio ustorio, e diminuisce la fusibilità delle altre terre. Se la si riduce in pasta coll'acqua, se ne faccia una palla, poi la si calcini lungamente con forza, e la si adoperi a scalfire, nell'oscurità, qualche striscia sopra una piastra di ferro calda, si scopre ch' essa diviene luminosa.

La magnesia caustica non si riscalda coll' acqua, ma forma con essa una combinazione solida. Essa è, come la calce, più solubile nell'acqua fredda che nell'acqua bollente. Secondo Fife, 56,000 parti di acqua bollente sono necessarie per discioglierne una di magnesia caustica, mentre si discioglie in 5142 parti di acqua a + 15 gradi. La sua reazione alcalina è debole, ma assai distinta. Il suo peso specifico è 2,3. La natura ci offre l'*idrato magnesico* cristallizzato in pagliette bianche e brillanti: venne trovato, nell'America settentrionale, presso Hoboken, e, in Europa, alle isole Orkney, dovunque nel serpentino. Esso non attrae l'acido carbonico del-

l' aria, il che accade sempre all'idrato artifiziale perch' è polveroso.

La magnesia forma, cogli acidi, dei sali d' un sapore amarissimo e ripugnante; perciò le si diede il nome di *terra amara*. Essa distinguesi principalmente dalle altre terre per la proprietà che ha di produrre coll' acido soforico un sale neutro, solubilissimo e amaro; mentre le terre alcaline danno solfati poco solubili, e le terre propriamente dette ne formano di dolciastri stittici. Ha inoltre per carattere che, quando si mesce con una soluzione di nitrato cobaltico, e si fa diseccare, poi fortemente roventare, per esempio, al canello ferruminatorio, diviene rosea dopo il raffreddamento.

È composta di 61,29 parti di radicale metallico e 38,71 di ossigeno. L' idrato risulta di 69,68 parti di ossido, e 30,32 di acqua.

Questa terra, riguardo alle affinità, è al pari coll'ammoniaca, ch'essa scaccia talvolta, mentre, in altre circostanze, viene in parte precipitata dall'ammoniaca. Inoltre, l'ammoniaca e la magnesia formano alcuni sali doppi colla più parte degli acidi.

Si fa un grand' uso della magnesia in medicina.

Solfuro di magnesio —. Esso è pochissimo conosciuto. Non si può ottenerlo facendo fondere il solfo colla magnesia; poichè il solfo scappa al calore necessario per la sua volatilizzazione, e la magnesia resta intatta. Se si fa bollire la magnesia caustica con acqua e solfo, si discioglie poco a poco un solfuro magnesico; ma la dissoluzione non si opera che difficilmente e in piccola quantità. Mescendo una soluzione di solfato magnesico con soluzioni di altri solfuri metallici, per esempio, di solfuro di bario; si ottengono disssoluzioni di solfuro magnesico, perchè il bario si combina coll'ossigeno e coll'acido solforico della magnesia, producendo così un composto che si precipita. La miglior maniera di ottenere il solfuro magnesico, per via umida, consiste a diluire l'idrato magnesico nell' acqua, e farvi passare una corrente di gas solfido idrico,

finchè sia sparita una quantità considerabile dell' idrato. Si feltra la soluzione, e si fa bollire in una storta; il solfido idrico non decomposto si svolge, e si precipita una massa bianca mucilagginosa, ch'è il solfuro magnesico. Lo si ottiene ugualmente precipitando una soluzione bollente di solfato magnesico mediante il solfoidrato potassico.

9. *Dell'Alluminio.*

Il nome di questo metallo viene dalla parola *alumen*, denominazione latina dell'allume, sale, doppio composto di allumina di potassa e di acido solforico.

Dopo moltissimi saggi infruttuosi, o ch' ebbero un esito molto incompleto, tentati da Davy, da me e da Oersted, finalmente Woehler pervenne a isolare l'alluminio. Oersted aveva scoperto che mescendo esattamente l'allumina col carbone in polvere, e facendo passare il gas cloro sul miscuglio rovente in un tubo di porcellana, si ottiene un cloruro alluminico anidro, corpo fino allora sconosciuto. Mescendo questo cloruro col potassio, e facendo riscaldare il tutto insieme, Woehler ripristinò l'alluminio. Non si può far l'esperienza in un vase di vetro, perchè, al momento della ripristinazione, il miscuglio si riscalda così subitamente che il vetro si rompe. Meglio è servirsi d' un piccolo crogiuolo di porcellana o d'un crogiuolo di platino, il cui coperchio sia fermato con un filo di ferro. Si pongono al fondo del crogiuolo alcuni pezzi di potassio puro ed esente di carbone, perfettamente nettato dall' olio di petrolio aderente alla loro superficie, e si coprono con un volume all'incirca uguale di pezzi di cloruro alluminico. Dopo si assoggetta stabilmente il coperchio, si riscalda il crogiuolo sopra una lampana a spirito di vino, prima dolcemente, affinchè, s' è di porcellana, non si spezzi per effetto dello sviluppo del calore che avviene nell'interno; poi di più, finchè lo sviluppo del calorico

sia terminato. Ciò si riconosce allorchè il crogiuolo si roventa tutto a un tratto, e molto tempo prima che divenga rovente per effetto del calore esterno. Le quantità delle due sostanze destinate a decomporsi, debbono essere regolate in maniera, che non v'abbia, nè tanto potassio che la massa ripristinata divenga alcalina, nè tanto cloruro alluminico che si volatilizzi al momento della ripristinazione. La massa contenuta nel crogiuolo trovasi fusa ed è d'un grigio nerastro. Si lascia interamente raffreddare il crogiuolo, poi s'immerge in grande quantità di acqua; la massa salina si discioglie con un leggiero sviluppo di gas idrogeno fetido, e se ne separa una polvere grigia, che, esaminata al sole, sembra unicamente composta di piccole pagliette metalliche. Com'è deposta si decanta il liquido, si mette sopra un feltro, si lava con acqua *fredda*, e si fa diseccare. Quest' è l' alluminio.

In tale stato, l'alluminio forma una polvere grigia, che molto somiglia a quella del platino. Le pagliette un poco più grandi che si sono formate, hanno il brillante metallico e la bianchezza dello stagno. La stessa polvere prende questa tinta e questo splendore sotto il brunitojo. Si può anche ridurla, colla compressione in un mortajo, in particelle più grandi e dotate di splendore metallico. In tale stato, il metallo è si poco conduttore dell' elettricità, che usato come elemento intermedio, in una coppia idroelettrica, interrompe qualunque azione. Nondimeno può essere un miglior conduttore allorchè le sue parti formano un tutto coerente. Non è fusibile al calore capace di fondere la ghisa. Riscaldato fino al rosso, all' aria libera, brucia con molta vivacità, e si converte in allumina. Brucia nel gas ossigeno con fiamma si risplendente, che l' occhio può appena sopportarla, e con tale calore ch' è capace di fondere l' allumina prodottasi, la quale diviene tanto dura da poter scalfire non solo, ma anche tagliare il vetro. Per altro l' alluminio non si accende nemmeno nel gas ossigeno, se non quando fu riscaldato fino al rosso.

L'alluminio non si ossida nell'acqua, finch'è fredda, e si può evaporare l'acqua a dolce calore, senza che le sue particelle perdano il proprio splendore. Ma quando l'acqua è riscaldata quasi fino al grado dell'ebollizione, l'alluminio comincia a svolgere debolmente del gas idrogeno: ciò continua anche qualche tempo dopo il raffreddamento, e finalmente si arresta. L'ossidazione procede assai lenta anche nell'acqua calda; ma l'alluminio si discioglie rapidamente negli acidi diluiti, con isviluppo di gas idrogeno. Gli acidi solforico e nitrico concentrati non agiscono sopra di esso che quando sono riscaldati. Le dissoluzioni alcaline, anche quella di ammoniaca, lo disciolgono, svolgendo idrogeno; l'ammoniaca ritiene in soluzione l'allumina che si produce in tal caso, mentre essa non può disciogliere che qualche atomo di allumina in caso diverso. Perciò è necessario nella preparazione dell'alluminio, non impiegare un eccesso di potassio; poichè allora il potassio e l'alluminio si disciolgono insieme con isviluppo di gas idrogeno. Bisogna anche, per evitare, quant'è possibile, l'azione della potassa che potè formarsi nel tempo dell'operazione, disciogliere tosto, in molta acqua, la massa ottenuta nella ripristinazione.

L'allumina è una delle sostanze più abbondanti in natura. La si si trova talvolta cristallizzata allo stato di purezza. Allora prende il nome di corindon, e, quand'è nel tempo stesso trasparente, costituisce le pietre gemme, conosciute sotto il nome di rubino e di zaffiro. Entra, colla potassa e coll'acido silicico, nei minerali che costituiscono ordinariamente il granito ed il gneiss, vale a dire nel feld-spato e nella mica, del pari che in un grandissimo numero di altri minerali.

La si ritrae dall'allume nel modo seguente: si fa disciogliere nell'acqua bollente e cristallizzare più volte di seguito l'allume ordinario, per ispogliarlo da una piccola quantità di ossido ferrico, che vi aderisce ostinatamente. Si riconosce che n'è esente, allorchè si discioglie senza residuo in una soluzione di potassa caustica. Se contiene ancora ossido ferrico, questo si precipita immantinente, o dopo alcune ore, sotto forma di fiocchi gialli. Allorchè l'allume è purificato, lo si discio-

glie nell'acqua bollente, e si versa nel liquore una soluzione di carbonato potassico, finchè non si formi più precipitato. Allora si aggiunge un leggiero eccesso di carbonato, e si fa digerire a dolce calore, affine di decomporre un sottosolfato alluminico cui l'alcali aveva da prima precipitato. Questo si raccoglie sopra un feltro di carta, si lava diligentemente, si fa disciogliere nell'acido idroclorico, si feltra il liquore se non è chiaro, e si precipita coll'ammoniaca caustica o col carbonato ammonico. Quest'ultima operazione è necessaria, poichè l'allumina, quando la si precipita con un eccesso di carbonato potassico, combinasi con una porzione assai considerabile di questo sale, che non può più essere disciolto dall'acqua. Allorchè, al contrario, si precipita subito una soluzione di allume coll'ammoniaca, il precipitato è un sottosale, al quale l'ammoniaca non può togliere interamente l'acido solforico. Il precipitato che fornisce la soluzione nell'acido idroclorico è ugualmente un sottosale, quando non si aggiunge ammoniaca in eccesso. Del resto, il precipitato che si ottiene è voluminosissimo, e bisogna lavarlo lungamente per isbarazzarlo dalle ultime porzioni del liquido nel quale si è formato. Colla diseccazione, si riduce ad alcuni centesimi del volume della massa umida. Quest'è allora l'*idrato alluminico*, che, roventato al fuoco, fornisce l'allumina pura: 100 parti di allume ne producono $10\frac{2}{3}$ di allumina.

In Francia si fabbrica una specie di allume, composto di acido solforico, di ammoniaca e di allumina. Basta calcinare questo sale in un crogiuolo di platino, finchè non perda più nulla del suo peso, per ottenere l'allumina pura.

L'allumina pura è bianca; allo stato di purezza è leggiera, e per nulla compatta. Non ha sapore, nè odore, si attacca alla lingua, e vi cagiona un leggiero senso astringente. Al calore prodotto dal gas ossigeno, diretto sulla fiamma d'una lampana a spirito di vino, si fonde lentamente e fornisce un vetro limpido e senza colore. Il peso specifico dei cristalli nativi di allumina è 3,9 a 3,97. E' assolutameute insolubile nell'acqua, quantunque abbia molta affinità

per questo liquido, e, anche allo stato secco, ne contenga una grande quantità, dalla quale non si può spogliare che facendola roventare. L'allumina roventata e anidra condensa l'umidità dell'aria molto più che le altre terre; di maniera che, in un tempo umido, il suo peso aumenta di 15 per cento. Questa proprietà di assorbir facilmente l'acqua, e ritenerla lungamente, è la sorgente dell'influenza salutare ch'essa esercita sulle terre coltivate, che col suo mezzo, resistono meglio alla secchezza dell'aria, e conservano l'acqua necessaria a mantenere la vegetazione.

L'idrato alluminico, quale si ottiene precipitando il cloruro alluminico coll'ammoniaca, è bianco allo stato umido; ma diseccandosi diviene translucido, poi talvolta giallastro; il che dipende da materie organiche che vi si trovano mescolate, e per le quali l'allumina ha molta affinità. In questo caso essa annerisce anche alla prima impressione del calore, quando la si calcina. Quest'affinità è si grande, che messa in digestione colle soluzioni dei colori vegatabili, si combina questi colori, e li precipita anche interamente dal liquore, s'è abbondante. Su queste proprietà è stabilita la preparazione delle lacche, delle quali parlerò trattando della chimica vegetabile.

L'idrato, specialmente quando è umido, si discioglie facilmente negli acidi. Dopo la diseccazione, si prova un poco più di difficoltà a disciogerlo. S'incontra, ma di rado, nel regno minerale. Venne trovato, nell'America settentrionale, formante un corpo bianco, semitrasparente, non cristallizzato, simile ad una stalattite, il quale viene dai mineralogisti distinto sotto il nome di *gibbsito*. Se ne trova, in Siberia, un altro che si chiama *diasporo*. Gli idrati alluminici, tanto naturali che artifiziali, hanno, quando non sono affatto polverosi, la proprietà di frangersi in una moltitudine di particelle, allorchè si fanno riscaldare: questa proprietà è anche sì osservabile nel diasporo, che si riduce completamente in polvere, per cui venne chiamato con questo nome.

Quando l'allumina ha perduto colla calcinazione l'acqua che con-

teneva, è molto difficile scioglierla negli acidi. Quelli che sono diluiti non la attaccano. Ma allorchè la si lascia digerire lungamente, per esempio nell'acido idroclorico concentrato, o quando la si riscalda coll' acido solforico diluito con un peso di acqua uguale al suo, essa si discoglie, producendo, nel primo caso, un liquido giallastro, ch'è un cloruro alluminico, e, nel secondo di una massa salina bianca, solfato alluminico, che si può disciogliere nell'acqua. Le dissoluzioni neutre di allumina hanno un sapore stitico un poco dolciastro. Questa terra non si combina coll'acido carbonico.

L'allumina è disciolta abbondantemente dalla potassa e dalla soda caustiche, nonchè dalla barite e dalla stronziana; ma l'ammoniaca caustica non la scioglie che in piccolissima quantità. In generale ha tanta affinità per gli alcali, per le terre alcaline e alcuni dei più forti ossidi metallici, ch'essa fa l'ufficio di acido riguardo a loro.

Nelle analisi chimiche, adoprasi la potassa caustica per disciogliere l'allumina, e separarla dagli ossidi metallici e dalle altre terre che possono trovarsi combinate con essa. Si precipita poi, dalla sua dissoluzione nella potassa, col mezzo degli acidi o dei sali ammonici, il cui acido satura l'alcali fisso, mentre l'ammoniaca si svolge e l'allumina si precipita. Devesi osservare a questo riguardo che, quando si tratta di valutare esattamente i pesi, bisogna, dopo che l'allumina si è ridisciolta nell'acido aggiunto, precipitarla col carbonato ammonico, non già coll'ammoniaca caustica; perchè un eccesso di questa riterrebbe un poco della terra disciolta. Coi carbonati degli alcali fissi, forma certe combinazioni insolubili nell'acqua, che si disciolgono con effervescenza negli acidi, e si possono riscaldare al rosso oscuro, senza che l'allumina si combini in una maniera più intima con l'alcali puro, e senza che l'acido carbonico sia reso libero.

L'allumina produce, colla magnesia e coll'ossido zinchico, certi composti che incontransi in natura, e costituiscono pietre durissime, riguardate in parte come preziose, e conosciute sotto i nomi di rubino spinello, e di gahnite. Essa fa l'ufficio di acido in questi corpi,

la cui composizione è tale, che l'allumina vi contiene sei volte altrettanto ossigeno che la magnesia o l'ossido zinchico. Si chiamano *alluminati* queste combinazioni. L' alluminato magnesico che si ottiene per via umida, per esempio precipitando queste due terre insieme da una dissoluzione, non viene decomposto che incompletamente dalla potassa caustica, la quale non può estrarne che parte dell' allumina. L' idrato alluminico contenente un poco di magnesia, ha la proprietà, anche quando la quantità di magnesia non arriva che ad un ducentesimo, di svolgere calore allorchè si umetta con l'acqua, dopo averlo fatto roventare; di maniera che se tiensi in mano una tazza od un crogiuolo di platino contenente tale miscuglio, prima roventato al fuoco, e si umetti con l'acqua, si sente che il vase si riscalda. Eppure questo effetto non risulta da una combinazione chimica. Sembra dipendere dallo sviluppo di calorico che l' umettazione produce; fenomeno la cui scoperta è dovuta a Pouillet (V. t. I.). Ma il caso onde si tratta è uno di quelli in cui svolgesi più calore. Se si discioglie l'allumina magnesifera, roventata, nell'acido idroclorico concentrato, rimane una polvere bianca, che resiste lungamente all'azione dell'acido, e ch' è alluminato magnesico.

Tre delle proprietà dell'allumina servono a farla riconoscere, cioè: 1.° la sua solubilità nella potassa caustica: 2.° la sua proprietà di produrre, coll'acido solforico e colla potassa, l'allume che si fa cristallizzare, e che si riconosce dalla forma de'suoi cristalli non che dal suo sapore; 3.° quella di produrre, quando si umetta col nitrato cobaltico e si fa poi riscaldar fortemente, una massa di un bello azzurro non fusa. Questa prova è la più facile e la più sicura di tutte.

L'allumina e i suoi sali sono di grande uso nella tintura, a cagione della proprietà che ha questa terra di combinarsi colle materie coloranti. Le sue combinazioni coll' acido silicico formano la base della porcellana, della majolica, dei vasellami, dei crogiuoli, e, in una parola, di tutte le stoviglie che si fabbricano colle differenti sorta di argilla. L'allumina è composta di 53,3 parti di alluminio e 46,7 di ossigeno. Il

suo idrato, sì naturale (gibbsite) che artificiale, contiene 65,51 parti di allumina e 34,49 di acqua, il cui ossigeno è in quantità uguale a quella dell'ossigeno della terra. Il disaporo è composto di 85,1 parti di allumina e 14,9 di acqua: la terra vi contiene tre volte altrettanto ossigeno che l'acqua. L'allumina è, di tutti gli ossidi che fanno ufficio di base, quello che dopo la litinia contiene più ossigeno; perciò le sue affinità, come base salificabile, sono più deboli che quelle di un gran numero di ossidi metallici propriamente detti: per questa ragione essa ha, come ho già detto, la proprietà di far l'ufficio in certi casi d'un acido, rapporto agli alcali e alle terre alcaline; cioè a dire alle basi salificabili forti, o, per esprimersi in maniera più generale, di comportarsi come un ossido elettronegativo.

Solfuro alluminico. Si può distillare il solfo sull' alluminio senza che si uniscano insieme. Ma se si lascia cadere il solfo sull' alluminio fortemente roventato, in maniera che questo si trovi in un' atmosfera di solfo gasoso, si opera la combinazione, e la massa diviene incandescente. Il solfuro alluminico è una massa nera schiacciata semimetallica, che diviene brillante sotto il brunitojo. Esposto all'aria si converte poco a poco in una polvere bianca grigiastra, con isviluppo di gas solfido idrico. Nell'acqua, svolge alquanto gas solfido idrico, e si converte in allumina. Quest' è in generale una debolissima solfobase, i cui sali si decompongono facilissimamente per l'influenza dell'acqua, convertendosi la base in allumina.

Fosfuro di alluminio. Si ottiene questa combinazione riscaldando l'alluminio nei vapori di fosforo, o nel gas fosfuro triidrico. La combinazione è accompagnata da sviluppo di luce. Il fosfuro è di un grigio nerastro e polveroso. All' aria, diffonde l' odore del gas fosfuro triidrico, e si ossida nell' acqua con lento sviluppo di questo medesimo gas.

10. *Del Glicio.*

Il glicio (*beryllium*, *glycium*) venne ripristinato pure da Vahler con un metodo affatto analogo a quello con cui si ottiene l'alluminio. Si prende il cloruro glicico, preparato col metodo stesso, si pone in un crogiuolo di platino, strato per istrato con potassio stiacciato; si fissa il coperchio del crogiuolo con un filo di ferro; si riscalda il crogiuolo stesso alla fiamma d'una lampana a spirito di vino. La ripristinazione si opera in maniera istantanea, e con sì violento sviluppo di calore, che il crogiuolo diviene rosso bianco. Si lascia freddare completamente; e dopo averne tolto il coperchio, si getta in una tazza piena di acqua. La massa che si è fusa ha un color grigio; discioglicsi nell'acqua, svolgendo gas idrogeno fetido, e deponendo il metallo glicio sotto forma di polvere. Si lava bene questa polvere con acqua.

In tale stato, il glicio è una polvere di grigio carico, somigliante perfettamente ad un metallo precipitato nella maggior divisione. Il brunitojo gli fa prendere un brillante metallico grigio carico. Siccome non acquista alcuna coerenza pel violento calore che accompagna la sua ripristinazione, si dee presumere che sia difficilissimo il fonderlo. Non si ossida punto all'aria e alla temperatura ordinaria, e nemmeno nell'acqua bollente. Quando si riscalda nell'aria fino al rosso, s'infiamma, brucia con molto splendore, e si converte in glicina. Similmente, non si accende nel gas ossigeno, fuorchè ad un calore rovente, e diffonde allora bruciando uno splendore straordinario. La glicina così ottenuta non porta la menoma impronta di fusione. Se si adopera troppo poco potassio nella ripristinazione, si ottiene il glicio mescolato con idrato glicico, che brucia con una fiamma dipendente dall'idrogeno dell'acqua decomposta. Il glicio si discioglie negli acidi diluiti, con isviluppo di gas idrogeno. L'acido solforico lo discioglie a caldo con isviluppo di acido solforoso, e l'acido nitrico con isviluppo di gas ossido nitrico.

L' idrato potassico lo discioglie facilmente con produzione di gas idrogeno. Ma l'ammoniaca non lo attacca menomamente.

La *glicina* o glucina venne scoperta, nel 1797, da Vauquelin, in due pietre preziose, lo smeraldo e il berillo. Dopo quest'epoca, si è anche trovata in alcuni altri minerali. La si estrae dal berillo e dallo smeraldo ordinario, non trasparente, che non è un minerale raro. Il berillo e lo smeraldo sono la medesima combinazione, che, quando trovasi in cristalli limpidi verdastri e striati, ricevette dai mineralogisti, della scuola di Frayberg, il nome particolare di berillo. Di là venne il nome che i chimici tedeschi danno a questa terra (*beryllerde*), dal quale si trasse quello di *beryllium* pel metallo. Questo minerale contiene 13 $\frac{2}{7}$ per cento di glicina. Essa vi è combinata coll' acido silicico e coll' allumina. Si polverizza bene il berillo in un mortajo di porfido, poi si lava la polvere per sospensione, onde ritrarne le parti più fine, che si fanno poi fondere in un crogiuolo di platino con tre parti di carbonato potassico. La massa calcinata si discioglie nell'acido idroclorico, e si evapora la soluzione lentamente fino a secchezza; si scioglie il residuo nell'acqua che lascia deposto l' acido silicico. Il liquore, che contiene un cloruro alluminico e un cloruro glicico, si precipita coll' ammoniaca caustica. Si lava bene il precipitato, e senza diseccarlo si fa macerare con una dissoluzione di carbonato ammonico, il quale discioglie la glicina, senza attaccare l'allumina. Ma bisogna impiegare a tale oggetto grandissima quantità di sale ammonico. Si feltra il liquore, e si separa il carbonato coll' ebollizione. Si precipita una polvere bianca, ch'è un carbonato glicico. Questo sale ben lavato, diseccato, poi calcinato al rosso, fornisce la glicina pura e scevra di acido carbonico.

Quando si ha bisogno di una quantità più considerabile di glicina, si disciolgono nell' acido solforico diluito le terre precipitate insieme dall' ammoniaca caustica, si aggiunge alla dissoluzione del solfato potassico, e si fa cristallizzare il solfato alluminico-potassico; sale doppio, ch' è l' allume. Allorchè non si forma più allume, si decanta l' acqua madre, ch' è concentratissima; si diluisce con acqua; si precipita la

terra coll' ammoniaca. È più facile lavarla, quando la si precipita col carbonato ammonico, coll' acqua bollente. La glicina pura non ha odor nè sapore. Essa è assolutamente insolubile nell'acqua, colla quale forma una pasta ch' è bensì un poco tenace, ma che non si può modellare. È insolubile, nè indurasi al fuoco come l'allumina. Il suo peso specifico è 2,967. Essa è solubile, come l'allumina, negli alcali fissi caustici; ma l' ammoniaca non la discioglie. Si discioglie facilissimamente nei carbonati alcalini, e specialmente nel carbonato ammonico. La sua solubilità nella potassa caustica, induce a confonderla coll' allumina; ma differisce da questa terra per la sua solubilità nel carbonato ammonico, perchè non produce allume trattata coll' acido solforico e colla potassa, perchè finalmente non diviene azzurra quando si tratta colla soluzione di cobaltò. Il fluoruro glicinico-potassico, che si precipita in pagliette cristalline dalla sua dissoluzione calda, fornisce del pari un carattere per cui si distingue la glicina dalle altre terre. L'affinità della glicina per gli acidi è più forte che quella dell' allumina, ma più debole che quella della magnesia. Forma alcuni sali dolciastri e stitici (e venne così chiamata da γλυκὺς dolce); ma l' ittria, il piombo e il cerio, producono ugualmente alcuni sali zuccherini, per cui sarebbe preferibile il nome di *berillerda*, datole dai chimici tedeschi.

Essa è composta di 68,83 parti di radicale metallico, e 31,17 di ossigeno.

Esiste anche un *idrato glicico*, che si ottiene precipitando il cloruro glicico coll'ammoniaca in eccesso. Questa è una polvere bianca e voluminosa, che somiglia perfettamente all' idrato alluminico. S' ignora tuttavia quali sieno le proporzioni dei suoi principj costituenti; attrae l'acido carbonico quando si fa diseccare all'aria libera.

Solfuro glicico. Questo solfuro si forma riscaldando il glicio fino al rosso nei vapori di solfo, nei quali il metallo brucia quasi con eguale splendore che nel gas ossigeno. Il solfuro è una massa grigia non fusa. Si discioglie un poco nell'acqua senza decomporsi

Gli acidi lo decompongono e ne svolgono il gas solfido idrico. Quest'è una solfobase mediocremente forte, che forma alcuni solfosali solubili con quasi tutti i solfidi. Quantunque l'idrato glicico solo non si decomponga quando, avendonelo diluito nell' acqua, si dirige una corrente di solfido idrico attraverso la pappa: la sua decomposizione avviene quando è unito con un solfido, come per esempio quello di arsenico o di molibdeno, e ottiensi disciolto un solfosale di glicio.

Fosfuro di glicio. Si ottiene riscaldando il glicio fino al rosso nel fosforo gaseiforme. Il metallo brucia con vivo sviluppo di luce. Questo fosfuro è grigio, polveroso; e, quando si getta nell' acqua, svolge un gas fosfuro triidrico.

11. *Dell' ittrio.*

Questo metallo si ottenne per la prima volta da Woehler nella stessa maniera assolutamente dei due precedenti. La ripristinazione si opera, anche in questo caso, con vivissimo svolgimento di calore e di luce. Allorchè si discioglie nell' acqua la massa che ne risulta, l' ittrio si separa in piccole pagliette, che hanno un perfetto splendore metallico. Lavato e diseccato offre una polvere brillante d'un grigio nerastro, composta di piccole pagliette metalliche. Questo aspetto cristallino e metallico lo distingue perfettamente dal glicio e dall' alluminio; strofinato col brunitojo prende un colore metallico molto più carico di quello dell' alluminio.

Non si ossida alla temperatura ordinaria dell' atmosfera, non nell' aria o nell' acqua. Quando si fa roventare all' aria, si accende, brucia con molto splendore, e convertesi in ittria. Questa combustione è accompagnata, nel gas ossigeno, dalla più risplendente deflagrazione che si possa mai immaginare. L' ittria che ne risulta mostra alcune impronte visibili di fusione. L' ittrio si discioglie negli acidi diluiti con isviluppo d' idrogeno. Immerso in una soluzione di

potassa caustica, si ossida e decompone l'acqua, benchè un po' lentamente. L' ammoniaca, al contrario, non esercita alcuna azione sopra di lui.

L'ittria venne scoperta, nel 1794. da Gadolin, in un minerale d'Ytterby, in Roslagen, il quale si chiamò da principio itterite, poi gadolinite. Ekeberg la esaminò in seguito, la fece meglio conoscere, e la trovò inoltre combinata con un nuovo metallo, in un minerale cui diede il nome di ittrotantalite. Si è anche incontrata nell' ortite e nel pirortite. Infine, trovasi anche in due minerali rarissimi, il fluoruro ittrico ed il fosfato ittrico. Fino ad ora non fu ritrovata che nella penisola Scandinava e nell'isola Bornholm del mar Baltico.

L' ittria in conseguenza è assai rara. Ecco il metodo seguito per estrarla dalla gadolinite, ch'è un minerale composto d' ittria, di acido silicico, di ossido ferroso e di ossido ceroso. Si polverizza questo minerale, e lo si fa sciogliere nell' acqua regia; si separa l'acido silicico feltrando il liquore, il quale si mesce con cristalli di solfato potassico, e si lascia il miscuglio in riposo per 24 ore. Bisogna porci più solfato che il liquido non può disciorne: meglio è adoprare una crosta di cristalli, e disporla in maniera che sporga fuori del liquido. A misura che questo si satura, si precipita una polvere bianca o talvolta giallastra, ch'è un sale doppio di solfato potassico o di solfato ceroso. Questo sale è solubile nell'acqua pura, ed insolubile in una soluzione saturata di solfato potassico. Si feltra poi il miscuglio, si lava il precipitato con una soluzione acquosa saturata di solfato potassico, poi si neutralizza il liquore feltrato coll' ammoniaca caustica, e si precipita l' ossido ferrico col succinato ammonico. Il precipitato si riceve sopra un feltro, e il liquore si precipita di nuovo coll'ammoniaca caustica. Il precipitato, che formasi allora, è un sottosolfato ittrico, mescolato con un poco di ossido manganoso. Per ispogliarlo di quest'ossido e dell'acido, si fa macerare, quand'è ancor umido, col carbonato ammonico disciolto in grande quantità di acqua; si feltra il liquore e

se ne scaccia l'ammoniaca coll' ebollizione; la deposizione che si ottiene è un carbonato ittrico. Se la dissoluzione di carbonato ammonico è troppo concentrata, la terra, senza disciogliersi, si combina con una certa quantità di questo sale, e produce una polvere granellosa bianca. Si spoglia l'ittria dell'acido carbonico facendola roventare.

L' ittria è insolubile nell' acqua, insipida, infusibile, senza colore, quando non contiene manganese. Tuttavia è raro che si pervenga ad ottenerla perfettamente scolorita, ed è incerto se la tinta giallastra dipenda da materie straniere, o se realmente appartenga alla terra. Quando contiene piccola quantità di acido solforico, è mai sempre bianca come la neve. È più grave della barite: il suo peso specifico è di 4,842. È assolutamente insolubile negli alcali caustici, e si distingue per questo carattere dalle due terre precedenti: ma i carbonati alcalini, e sovrattutto il carbonato ammonico, la disciolgono, quantunque in minor quantità che la glicina. Essa si distingue principalmente da quest' ultima, perchè il cianuro ferroso-potassico la precipita. Forma cogli acidi certi sali dolciastri, alcuni dei quali offrono cristalli di colore amatista. Ciocchè meglio la distingue dalle altre terre, si è che il suo solfato produce piccoli cristalli di questa tinta, che cadono in efflorescenza per effetto del calore, e sono osservabili per la eccessiva lentezza con cui si disciolgono nell'acqua. È inferiore agli alcali e alle terre alcaline, riguardo alle sue affinità. La colorazione dei suoi sali, e la proprietà che possede di essere precipitata dal cianuro ferroso potassico, proprietà che fra tutte le terre essa ha comune soltanto colla torina, sono due circostanze che, al momento in cui venne scoperta, fecero pensare ch' esser dovesse di natura metallica.

Essa è composta di 80,1 parti del radicale metallico, e 19,9 di ossigeno.

Esiste un *idrato ittrico*, che si ottiene precipitando il cloruro

ittrico con un eccesso di ammoniaca. (Quest' alcali non precipita dal nitrato o dal solfato ittrico che dei sottosali). Questa è una polvere bianca e voluminosa. Non si conoscono ancora le proporzioni dei suoi principj costituenti. Dopo la diseccazione, l'idrato diviene bianco di latte ed opaco. Attrae facilmente l'acido carbonico diseccandosi. Quando si calcina, esso abbandona la sua acqua, e divienc ordinariamente di un giallo pallido e grigiastro. Se prende una tinta bruna, ciò prova che contiene ossido manganico. Allora discogliesi nell'acido nitrico; si evapora la soluzione fino a secchezza; si fa riscaldare il sale sopra un bagno di sabbia all'incirca fino al grado in cui lo stagno entra in fusione: il nitrato manganoso, ch'esso contiene, trovasi allora decomposto dall'ossidazione dell' ossido manganoso a spese dell'acido nitrico. Si discioglie poi il sale in piccolissima quantità d' acqua: si feltra il liquore scolorito, che ha quasi la consistenza di sciloppo, attraverso una carta: si diluisce di acqua, e si precipita colla potassa caustica; si ottiene un idrato ittrico quasi interamente spoglio di manganese. Se non vuolsi avere la terra allo stato d'idrato, adoprasi l'ammoniaca per operare la precipitazione, e si fa roventare il prodotto, affine di scacciare l'acido nitrico che tuttavia vi si trova. La massa bruna e carica di manganese, che rimane indisciolta, produce un liquore bruno se vuolsi lavarla: si evapora questo liquore, si tratta come abbiam detto per separarne l'ossido manganico.

Solfuro ittrico. L'ittrio s' infiamma nel solfo gasoso. Il solfuro è grigio, polveroso, insolubile nell'acqua, nella quale esso non si decompone. Gli acidi lo disciolgono con isviluppo di gas solfido idrico. Questa è una solfobase assai forte.

Fosfuro d' ittrio. Si forma con isvolgimento di luce quando si fa riscaldar l' ittrio nel fosforo gaseiforme. E' grigio nerastro, polveroso, e svolge, nell'acqua, gas fosfuro triidrico.

isviluppo di gas idrogeno, quando si tratta la massa coll'acqua, ne precipita un idrato zirconico. Ciò che v'ha di meglio a farsi per evitar questo idrato, è non servirsi di acqua bollente per lavare la massa, mettere il zirconio senza diseccarlo nell'acido idroclorico, concentrato e diluito di un egual peso di acqua, e lasciarlo in digestione sei od otto ore, ad una temperatura di più 40 gradi. L'acido discioglie poco a poco l'idrato, ed attacca appena il zirconio, quantunque produca mai sempre un leggero sviluppo di gas idrogeno. Separato il sale zirconico colla feltrazione, si lava il zirconio, prima con una soluzione di sale ammonico; poi, quando questa lo privò di tutto il cloruro zirconico, si lava coll'alcoole. Allorchè adoprasi l'acqua per eseguire il lavacro, il liquore che passa è dapprima brunastro, poi nero ed opaco, e finisce col non restar più sulla carta che quanto basta di zirconio per colorirla. In tal caso il zirconio non è disciolto dall'acqua, e non fa che dividersi al punto di poter passare attraverso la carta. Si precipita poi da sè medesimo allorchè si lascia il liquore in riposo, specialmente se lo si riscalda; ma passa ugualmente attraverso la carta quando si lava con acqua bollente. Se si aggiunge sale ammoniaco al liquor nero che ha attraversato il feltro, il zirconio se ne separa immantinente.

Il zirconio, privato del sale ammoniaco coll'alcoole, si presenta dopo la diseccazione, sotto forma d'una polvere nerà, che acquista un brillante grigio di ferro, quando si strofina col brunitojo, e che, comprimendolo fortemente, si riunisce in pagliette brillanti, analoghe alla piombaggine. In questo stato, non ha la proprietà di condurre l'elettricità, od almeno un'elettricità poco intensa, com'è quella che si comunica pel contatto. Se si fa roventare nel gas idrogeno o nel vuoto, non prova alcun cangiamento, e non si fonde al calore in cui fondesi il vetro. Quando si fa roventare nel vuoto, e dopo il raffreddamento del vase vi si fa entrar l'aria, esso riscaldasi; e se il vase è largo, o se si versa fuori il zir-

conio, s' infiamma e brucia. Se, al contrario, il vase è semplicemente un tubo, e dopo l'introduzione dell'aria si lascia il zirconio raffreddare prima di ritrarnelo, non s' infiamma quando si getta fuori del tubo. Questo fenomeno sembra dunque essere della stessa natura di quello che accade quando si mette a contatto l'aria col carbone roventato nel vuoto, vale a dire sembra dipendere dalla condensazione dell'aria nel corpo poroso.

All' aria libera, il zirconio s' infiamma molto al di sotto del calore rovente, brucia tranquillamente, e si converte in zirconia bianca come neve, con molto sviluppo di luce. Quello che contiene l'idrato zirconico brucia in un istante, e si trova slanciato da tutte le parti. Mescolato al clorato potassico, s'infiamma per una violenta percussione, ma brucia senza detonare. Non brucia che al rosso nascente nel nitro o nel clorato potassico fusi. Mescolato e riscaldato col carbonato potassico, brucia, a spese dell' acido carbonico, con debole sviluppo di luce. S' infiamma anche col borace fuso, ma soltanto a spese della di lui acqua. Lo stesso avviene quando si fonde cogl' idrati alcalini.

Il zirconio non viene intaccato, alla temperatura ordinaria, dagli acidi solforico e idroclorico concentrati. Questi acidi anche agiscono a pena sopra di lui con una ebollizione prolungata, e si svolge allora una piccola quantità di gas idrogeno. L'acido nitrico e l'acquaregia non sembrano avere sopra di esso maggior facoltà dissolvente. Al contrario, l'acido idrofluorico discioglie il zirconio senza il soccorso del calore e svolgendone gas idrogeno. Un miscuglio di acido idrofluorico e di acido nitrico lo discioglie con molta violenza. Non è solubile negli alcali caustici, allorchè si fa digerire o bollire nella loro dissoluzione acquosa.

Non conosciamo finora che un solo ossido del zirconio, ch' è la *zirconia*.

Questa terra venne scoperta, nel 1799, da Klaproth. La natura la offre rarissime volte e in piccolo numero di combinazioni. Trae il

suo nome dal *zircono,* minerale ch'è un silicato di zirconio, e si colloca fra le pietre gemme quand'è trasparente; e quand'è d'un rosso carico si chiama *giacinto.* Il zirconio è molto sparso nelle montagne sienitiche della costa sud-est della Norvegia, e il giacinto si trova nella sabbia vulcanica, in Francia, a Ceylan e in altri luoghi.

E' più difficile decomporre il zirconio che la maggior parte degli altri minerali, ed è indispensabile farlo fondere coll'idrato potassico o sodico. Ma questo attacca i crogiuoli nei quali si opera la fusione. Si comincia dal polverizzare il zirconio o il giacinto, e lavare la polvere con molta acqua per estrarne soltanto le parti finissime: poi si mesce intimissimamente con tre volte altrettanto carbonato potassico, e lo si fa roventar dolcemente in un crogiuolo di platino; indi si mettono in mezzo la massa, l' uno dopo l' altro, e in maniera che non possano toccare il crogiuolo immediatamente, alcuni piccoli pezzi d'idrato sodico, che, quand' entra in fusione, è assorbito dal sale poroso; si evita a questa maniera il zampillo che, senza ciò, l'acqua dell' idrato che si fonde produrrebbe sfuggendo. Si copre il crogiuolo col suo coperchio, e lo si tiene per tre quarti d'ora al rosso bianco. La massa fusa si discioglie poi nell' acido idroclorico diluito; si feltra il liquore, si evapora quasi a secchezza, ma non affatto; poi vi si aggiunge alquant'acqua, si priva colla feltrazione dell' acido silicico divenuto allora insolubile, e si precipita coll' ammoniaca caustica. Il precipitato, ch'è un' idrato zirconico, si lava, si disecca e si roventa al fuoco.

Quando si adopera per preparare la zirconia, il giacinto di Ceylan o di Expailly in Francia, che si compera sovente a buon prezzo, si fanno roventare i cristalli prima di polverizzarli, e non si prendono che quelli ai quali il fuoco ha fatto perdere il colore, e divennero limpidi, scoloriti e senza macchie. La zirconia ottenuta è pura ed esente di ossido ferrico. Ma se adopransi zirconi (*giargoni*) o giacinti non bene scelti, questa terra contiene molto ossido ferrico, dal quale bisogna spogliarla. Vi si perviene in più maniere.

1.° Si discioglie l'idrato zirconico nell'acido tartrico, e si versa in questa soluzione ammoniaca in eccesso, la quale nulla precipita. Poscia si aggiunge un solfoidrato ammonico, che precipita il ferro allo stato di solfuro, il quale si lascia deporre in un fiasco otturato e in luogo caldo. Quando il liquore si è schiarito, si feltra, si evapora a secchezza, e si fa roventare il residuo in un crogiuolo scopetto, finchè sia divenuto bianco: allora la zirconia è priva di ferro. Si osservi che non devesi lavare il solfuro di ferro, perchè l'acqua del lavacro ne trascinerebbe una piccola quantità.

2.° Si prende una soluzione di solfato potassico nell'acqua, saturata al punto di ebollizione, e si mesce con una soluzione neutra di zirconia, finchè non produca più precipitato. Il sale di potassa toglie al sale di zirconia una parte del suo acido; e passa allo stato di sursolfato potassico, mentre si precipita un sotto sale zirconico scevro di ferro, che si lava bene coll'acqua, poi si mette a digerire con una soluzione d'idrato potassico o sodico, per togliervi tutto l'acido solforico; dopo si lava diligentemente il residuo, e si fa diseccare. La dissoluzione, precipitata col solfato potassico, contiene ancora un poco di zirconia, che si può precipitare colla potassa e sottomettere allo stesso lavacro.

3.° Si fa bollire l'idrato zirconico, ancor umido, con una soluzione di acido ossalico, il quale discioglie l'ossido ferrico, e lascia un ossalato zirconico insolubile. Questo si calcina, dopo averlo lavato; oppure si tratta colla potassa caustica, affine di privarlo dell'acido ossalico.

4.° Si evapora il cloruro zirconico, con eccesso di acido idroclorico fino al punto di cristallizzazione. I cristalli vengono lavati diligentemente coll'acido idroclorico, che s'impadronisce del ferro, e non discioglie che una quantità inapprezzabile di cloruro zirconico; questo si discioglie nell'acqua, e lo si precipita coll'ammoniaca caustica.

Si riconosce che la zirconia non contiene ferro, quando il solfuro di potassio o quello di ammonio non la annerisce più.

La zirconia pura e calcinata è una polvere bianca, infusibile, che

brucia con uno splendore abbagliante alla fiamma del cannello ferruminatorio. Essa è sì dura che scalfisce il vetro. Il suo peso specifico è di 4,3. Klaproth accenna ch'essa si agglomera ad un forte calore: io non feci la stessa osservazione, e quest'effetto dipende dalla esistenza di sostanze straniere. Dopo essere stata roventata al fuoco, è insolubile negli acidi ad eccezione dell'acido solforico concentrato. La miglior maniera di restituirle la sua solubilità, è quella di ridurla in polvere fina, sulla quale si versa alquanto acido solforico diluito d'una quantità d'acqua uguale alla sua, e mettere a digerire il miscuglio in un crogiuolo di platino, finchè l'acqua sia evaporata; dopo ciò si scaccia l'eccesso di acido col calore, senza per altro elevare la temperatura fino al grado rovente, rimane un solfato zirconico, poco solubile nell'acqua fredda, che si discioglie però benissimo nell' acqua bollente.

La zirconia è composta di 73,69 parti di zirconio e 26,31 di ossigeno; cento parti di zirconio ne assorbono 35,703 di ossigeno per produrla.

L' *idrato zirconico*, precipitato dalle soluzioni della terra col mezzo dell' ammoniaca caustica, è una materia bianca voluminosa e semigelatinosa, che si discioglie negli acidi, finchè è ancor umida; ma che, dopo essere stata lavata con acqua bollente oppure diseccata, non viene più disciolta che lentissimamente anche dagli acidi concentrati. Essa molto restringesi diseccandosi; e acquista una semitrasparenza. Se si riscalda fino al rosso, si vede tramandar una luce nel momento in cui comincia a roventarsi, assolutamente come se la terra avesse preso fuoco e bruciasse per un istante. Si è creduto, per qualche tempo, che questo fenomeno fosse simultaneo collo sviluppo dell' acqua; ma questa scappa prima che avvenga. Tale fenomeno è della stessa natura di quelli onde io parlerò trattando dell'ossido cromico, dell'ossido ferrico, degli antimoniaci metallici, del silicato ittrico, dell' acido titanico e dell' acido tantalico, che tutti hanno la particolarità di resistere poi, più o meno completamente, all' azione dei reagenti impiegati per via umida. La

zirconia è anche insolubile negli acidi, dopo di aver presentato questo fenomeno luminoso. La terra che resta dopochè calcinossi l' idrato, forma certi grumi che non sono perfettamente bianchi, e che hanno la lucentezza iridescente.

L'idrato zirconico è solubile in piccola quantità nel carbonato ammonico. La soluzione si opera lentamente e con difficoltà. I carbonati degli alcali fissi non lo disciolgono menomamente. Ma se si precipita un sale zirconico col carbonato potassico, e se ne aggiunga in eccesso, la zirconia si discioglie. Per fare questa esperienza, conviene versar goccia a goccia la soluzione di zirconia in quella del carbonato alcalino, mescendo continuamente. Se si aggiunge più sale zirconico che non se ne può disciorre immantinente, in maniera che una porzione del precipitato possa riunirsi, questo non si discioglie che con estrema lentezza. Il bicarbonato alcalino discioglie molto più zirconia che il carbonato. Quando questa soluzione è saturata, s'intorbida coll' ebollizione, e la zirconia si precipita a misura che l' acido carbonico si separa. La terra che resta disciolta non viene più precipitata coll' ebollizione; ma si può ottenerla versando alquanto sale ammoniaco nel liquore, facendolo bollire di nuovo, perchè il carbonato ammonico, che era allora divenuto il dissolvente, si volatilizza e lascia deposta la terra. Il precipitato che formasi così per l' ebollizione è un idrato, e nulla contiene di acido carbonico. Quando si fa riscaldare una soluzione saturata di carbonato zirconico nel carbonato ammonico, la terra si precipita sotto forma di gelatina; e questa, per quanto si faccia bollire con un sale ammonico, per nulla discioglie; locch' è il contrario di quanto avviene all'ittra ed alla glicinia, trattandole alla stessa maniera.

La zirconia ha molta tendenza a produrre de'sali basici, alcuni dei quali sono solubili nell'acqua. I suoi sali neutri hanno un sapore puramente stitico, senza gusto, dolciastro. Essa distinguesi dalle altre terre propriamente dette, specialmente per la sua proprietà di venire precipitata da una dissoluzione neutra, aggiungendovi il solfato potassico.

L'idrato zirconico è composto di 87,11 parti di zirconia e 12,89 di acqua, l'ossigeno della quale è metà di quello della terra.

Solfuro di zirconio. — Si ottiene riscaldando il zirconio col solfo nel gas idrogeno o nel vôto. La combinazione si opera con debole sviluppo di luce. Questo solfuro è un corpo polveroso, d'un bruno canella-carico, che non conduce l'elettricità, e non acquista nè consistenza nè splendore sotto l'azione del brunitojo. Gli acidi solforico, nitrico ed idroclorico non lo disciolgono. L'acqua regia lo intacca lentamente coll'ebollizione. L'acido idrofluorico lo discioglie facilmente con isviluppo di gas solfido idrico. L'idrato potassico non lo discioglie, e quando si fanno fondere questi due corpi insieme, si ottiene un solfuro potassico e alquanta zirconia.

Carburo di zirconio. — Sembra prodursi ripristinando il sale zirconico col potassio contenente carbone. In questo caso il zirconio, trattato coll' acido idroclorico, diffonde lo stesso odore della ghisa sottomessa all'azione di quest' acido. Quando si calcina, fornisce una zirconia grigia, che ritiene nel suo interno si tenacemente del carbone non bruciato, che difficilmente s'imbianca colla calcinazione.

13. *Del Torio.*

Questo metallo venne scoperto recentemente in un solo luogo allo stato di ossido, combinato coll'acido silicico; si trovò nell'isola di Loevoen, presso la piccola città di Brevig, in Norvegia, posta sulla costa meridionale del mare del Nort.

La miniera che lo contiene è chiamata *torite:* essa è nera, brillante, e somiglia all'ossidiana. Contiene 57 per 100 di torina, ed anche calce, magnesia, ossidi di ferro, di manganese, di urano, di piombo, di stagno e un poco di alcali, tutti combinati con silice ed acqua. Facendo l'analisi di questa miniera, scoperta, nel 1828, dal

ministro Esmarck, io trovai questo nuovo metallo, il cui nome deriva da quello dell'antico nume scandinavo, Toro (1).

Si ottiene il torio col mezzo del cloruro torico anidro e del potassio, col metodo stesso che venne indicato per l'alluminia. Si può anche ritrarlo dal fluoruro doppio torico e potassico, mediante il potassio; ma la ripristinazione è meno completa. Si può operare in vasi di vetro; poichè, durante l'operazione, non si svolge calore molto considerabile. Si getta la massa raffreddata nell'acqua, la quale s'impadronisce del sale potassico e dell'eccesso di potassio, e lascia il torio sotto forma di polvere pesante, d'un grigio di piombo carico, che, strofinato con un corpo duro, offre un tratto di splendore metallico. Esso ha generalmente molta rassomiglianza coll'alluminio. Non l'acqua fredda, non l'acqua calda lo ossidano; ma quando si riscalda dolcemente a contatto dell'aria prende fuoco molto al disotto del rosso, e brucia con istraordinario splendore; nella combustione, il metallo offre una massa brillante di fuoco, coerente ed assai dilatata. L'ossido bianco che resta, e che è la torina, non offre alcun segno di fusione. La combustione risplendente, dovuta alla grande divisione del metallo, annunzia che nessuna delle sue parti si è fusa per l'effetto dell'estremo calore che si sviluppa.

Il torio polveroso, trattato cogli acidi, vi si discioglie al primo istante in piccola quantità, con isviluppo di gas idrogeno; ma bentosto la dissoluzione si arresta. Esso resiste poi all'azione dissolvente degli acidi solforico e nitrico acquoso; di maniera che si può metterlo a digerire con questi acidi, senza che ne sia disciolto in quantità considerevole; ma, dopo un maggior tempo, la dissoluzione diviene poco a poco completa. Si può impiegar questo mezzo, già indicato per l'estra-

(1) Se non si è fatta menzione convenientemente di questo metallo nel primo volume, ciò dipende perchè esso non era per anche scoperto al momento della pubblicazione di questa parte dell'opera. Io aveva chiamato torina, sono alcuni anni, una materia problematica, che di poi riconobbi non essere che un sottofosfato di ittria.

zione del zirconio, affine di separare la torina che troverebbesi mescolata colla polvere metallica, facendo digerire il miscuglio coll'acido solforico. L'acido idroclorico discioglie lentamente il torio, con isviluppo di gas idrogeno, anche a freddo; ma la dissoluzione si fa rapidamente col soccorso del calore. L'acido idrofluorico, al contrario, agisce all'incirca come l'acido solforico. Gli alcali caustici non esercitano sopra di lui alcun' azione per via umida.

La *torina* è il solo ossido che sembri formarsi dal torio. Per estrarla dalla torite, si fa digerire la miniera ridotta in polvere coll'acido idroclorico; si svolge del cloro, e la massa trovasi interamente convertita in una gelatina gialla, che si disecca al bagno maria. Il residuo secco si discioglie coll'acqua, e la dissoluzione feltrata si sottomette all'azione d'una corrente di gas solfido idrico, la quale precipita un poco di solfuro di stagno e di solfuro di piombo. Si feltra di nuovo, si fa bollire, e dopo avere precipitata la terra coll'ammoniaca caustica, lavasi diligentemente. Il precipitato è un miscuglio di torina e di ossidi di ferro, di manganese e di urano. Si discioglie, ancor umido, nell'acido solforico diluito, e si evapora la soluzione, finchè più non resti che poco liquido. Nel tempo dell'evaporazione, si depone una massa abbondante, bianca, molle, e poco compatta, ch'è un solfato torico neutro, dotato della proprietà singolare d'essere a pena solubile nell'acqua calda, e in ispecieltà nell'acqua bollente, mentre a freddo si discioglie in quantità considerabile. Si decanta l'acqua madre, ch'è acida; si pone il solfato sopra un feltro, e si lava a più riprese con acqua bollente, poi si disecca e si calcina fortemente; la terra resta perfettamente pura e bianca. L'acqua madre acida e le acque dei lavaeri contengono ancora torina. Si satura l'eccesso di acido col carbonato potassico, riducesi il liquore a minor volume, e si mesce con due volte il suo volume d'una soluzione saturata e bollente di solfato potassico. Si precipita un solfato doppio potassico e torico, assolutamente insolubile in una soluzione fredda e saturata di solfato potassico, quantunque sia solubile nell'acqua pura special-

Nessun acido, eccettuato l'acido solforico, discioglie la torina calcinata rovente. Acciocchè si disciolga in quest'acido, bisogna polverizzarla colla maggior diligenza, e metterla a digerire lungamente nell'acido solforico diluito colla metà del suo peso di acqua; si scaccia poi l'eccesso di acido con un leggiero calore, e ottiensi così una massa salina, che si discioglie più o meno lentamente nell'acqua. La calcinazione cogli alcali caustici o carbonati non la rende più solubile negli acidi, e si può estrarne l'alcali, sì coll'acqua che cogli acidi. La terra che resta allora non può esser lavata che con acqua acidulata; poichè forma coll'acqua pura un liquore latteo, che penetra attraverso il feltro. I corpi stranieri mescolati colla terra possono estrarsi con questo mezzo.

La torina non soggiace a verun cangiamento al cannello ferruminatorio. Il borace e il fosfato ammonico-sodico la disciolgono nel tempo della fusione in piccola quantità, e quando la materia fusa e limpida n'è saturata, diviene di un bianco di latte raffreddandosi. La materia fusa e trasparente non diviene opaca alla fiamma. L'ittria, la glicina e la zirconia perdono nelle medesime circostanze la loro trasparenza. Ecco i caratteri che distinguono la torina dalle altre terre:

1°. La proprietà affatto particolare del suo solfato, di venire precipitato coll'ebollizione, e di ridisciogliersi totalmente, benchè con lentezza, nell'acqua fredda; il che la distingue da tutti i corpi ossidati conosciuti fino oggidì.

2°. Essa differisce dall'allumina e dalla glicina perchè queste si disciolgono nella potassa caustica.

3°. La proprietà che distingue la torina dall'ittria consiste nel formare, allo stato di solfato, un sale doppio col solfato potassico, che si discioglie nell'acqua, ma che è insolubile in un liquore saturato di solfato potassico.

4°. Finalmente, essa differisce dalla zirconia, la quale possede com'essa la proprietà di formare un simile sale doppio, nell'essere

il sale zirconico quasi insolubile nell'acqua pura, e nell'essere le dissoluzioni dei sali torici neutri precipitate dal cianuro ferroso potassico; il che non avviene ai sali zirconici.

La torina è inferiore nelle sue affinità alla più parte delle terre. Per via umida pareggia la zirconia; ma per via secca, le sue combinazioni sono molto più facili nel decomporsi che quelle della zirconia; ciò sembra dipendere dall'azione singolare ch'esercita il calore sulla torina, e che consiste nel sospendere la sua affinità per gli altri corpi. É formata di 88,16 parti di torio e di 11,84 parti di ossigeno, o di 100 del primo e di 13,43 del secondo. L'idrato torico contiene 11,75 per 100 di acqua, il cui ossigeno è uguale a quello della terra.

Solfuro torico. Si ottiene riscaldando, in vase chiuso, un miscuglio di solfo e di torio. Il solfo distilla da prima, finchè il torio s'infiamma finalmente e brucia con vivacità nel solfo gasoso. Il solfuro torico si presenta sotto forma d'una polvere gialla carica, che diviene brillante strofinandola con un corpo duro, ma lo splendore che acquista non è per nulla metallico.

Riscaldando il solfuro torico in una corrente di gas idrogeno, non soggiace a cangiamento; in una corrente di aria atmosferica, il torio si ossida, il solfo si sublima, e passa allo stato di torina con isviluppo di luce quasi nullo. Gli acidi solforico, nitrico e idroclorico l'attaccano a pena, anche a caldo. Nei primi momenti, svolge alquanto gas solfido idrico; poi non prova più alcun cangiamento. L'acqua regia lo scioglie totalmente mediante il calore, e lo trasforma in solfato torico.

Fosfuro torico. Si forma con isviluppo luce, quando si riscalda il torio nel fosforo gasoso. Il composto che ne risulta ha il colore grigio carico e lo splendore metallico della piombaggine; l'acqua non lo altera, ma, allorchè si riscalda al contatto dell'aria, brucia e si trasforma in fosfato.

II. DIVISIONE.

DEI METALLI ELETTRONEGATIVI CHE FORMANO A PREFERENZA ALCUNI ACIDI COLL'OSSIGENO.

1.° *Del Selenio*.

Questo corpo venne scoperto, nel 1817, nella guisa seguente. Io esaminava, in compagnia con I. G. Gahn, il metodo adoprato altre volte a Gripsholm per preparare l'acido solforico. Trovammo in quest'acido un sedimento, parte rosso e parte di un bruno chiaro, che, trattato al cannello, diffondeva un odore di rapa putrida e lasciava un grano di piombo. Questo odore l'avea indicato Klaproth come un segno dell'esistenza del telluro. Gahn si richiamò allora di aver sovente osservato questo odore del telluro nelle vicinanze ove facevasi arrostire la miniera di rame a Fahlun, donde erasi tratto il solfo impiegato alla fabbricazione dell'acido. La speranza di trovare un metallo si raro in questo sedimento bruno mi determinò ad esaminarlo.

Io feci dunque raccorre tutto il deposito prodotto dalla fabbricazione dell'acido solforico, non essendosi impiegato per alcuni mesi che il solfo di Fahlun, e, dopo averne riunita una grande quantità, lo sottomisi ad un diligentissimo esame, che mi vi fece scoprire un corpo sconosciuto, di proprietà molto somiglianti a quelle del telluro. Questa analogia mi determinò a chiamarlo *selenium*, colla quale parola greca si significa la luna, mentre la voce *tellus* è il nome del nostro pianeta.

Il selenio sembra essere pochissimo sparso in natura. In Isvezia

trovavasi altre volte combinato or coll' argento e col rame, or col rame soltanto, nella miniera di rame, oggidì abbandonata, di Skrikerum in Smoland; a Atwidaberg, a Fahlun, lo si trova in piccola quantità nella galena cubica. Si è trovato, in Norvegia, combinato al telluro e al bismuto. Sembra esistere, in Transilvania, in alcuni minerali d' oro contenenti telluro. In fine, fu ritrovato ultimamente da Zincken nel Hartz combinato al piombo, al rame ed al mercurio, e, da Stromeyer, alle isole di Lipari, combinato al solfo. Venne ugualmente trovato in varie sorta di acido solforico d' Allemagna e d' Inghilterra.

Quanto alla maniera di ottenere questo metallo, io passo a descrivere il metodo di cui mi sono servito per ritrarlo dal deposito rossiccio raccoltosi sul fondo della camera di piombo, nell' antica fabbrica di acido solforico di Gripsholm, quando adopravasi il solfo di Fahlun. Questo deposito contiene una certa quantità di selenio, mescolato con molto solfo, e con non meno di altri sette metalli: ciò sono, il mercurio, il rame, lo stagno, lo zinco, l' arsenico, il ferro ed il piombo. L' operazione per ottenerlo è in conseguenza assai lunga. Si comincia dal far digerire il deposito, di cui si è parlato, per 24 a 48 ore nell' acqua regia, colla quale se ne fa una poltiglia chiara. Allorchè il miscuglio comincia a manifestar l' odore di rapa putrida, bisogna aggiungere nuova porzione di acqua regia. Compita la digestione, la massa ha perduto il suo color rosso, dipendente dal selenio, e il solfo indisciolto ha una tinta verdastra sucida. Si aggiunge allora alquant' acqua, si feltra il liquore e lavasi bene il solfo sul feltro. Il liquore feltrato si precipita col gas solfido idrico, che ne separa il selenio, unito a rame, stagno, arsenico e mercurio. Lo zinco e il ferro restano nella dissoluzione, e il piombo trovasi mescolato col solfo, allo stato di solfato piombico insolubile. Il precipitato che ottiensi è di un giallo sucido. Si ridiscioglie nell' acqua regia concentrata, e non si lascia di rimettere il solfo non disciolto in digestione con nuova acqua regia, se non quando ha acquistata una tinta perfettamente citrina. Il liquore si evapora finchè abbia perduto la maggior parte dell' acido

che contiene in eccesso. Questo allora è un miscuglio di solfato rameico, di cloruro stagnico, di cloruro mercurico, d'un poco di acido arsenico e di una grandissima quantità di acido selenioso. Si mesce per piccole porzioni con una soluzione di potassa caustica, la quale precipita gli ossidi rameico, stagnico, e mercurico. Il liquore alcalino si feltra, si evapora a secchezza, poi si fa roventare il residuo in un crogiuolo di platino, per privarlo d'ogni vestigio di mercurio che potessevi ancora esistere. Allora si riduce rapidamente la massa calcinata in polvere, in un mortajo caldo; si mesce con un peso uguale al suo, o poco più, di sale ammoniaco ugualmente in polvere fina; s'introduce il miscuglio in una storta di vetro, e si riscalda ad un calore gradatamente aumentato. Si svoglie ammoniaca ed acqua, che contengono un poco di selenio in sospensione, per cui si raccolgono a parte; e quando s'innalza il fuoco, si sublima il selenio sotto forma d'una leggiera vernice nera o bruna. Se si riscalda lentamente il miscuglio, basta continuare l'operazione finchè parte del sale ammoniaco siasi sublimata, e allora tutto il selenio è ripristinato.

La teorica di questa operazione si è, che fra i sali potassici mescolati col sale ammoniaco, non v'ha che il selenito che sia decomposto e convertito in selenito ammonico; il quale, ad alta temperatura, prova ugualmente una decomposizione, il cui risultato si è, che l'idrogeno dell'ammoniaca si ossida a spese dell'ossigeno dell'acido selenioso; mentre il selenio si ripristina con isviluppo di gas nitrogeno, il quale trascina seco lui una parte di questo metallo ad una temperatura sotto la cui influenza esso non è punto volatile.

Si versa dell'acqua sulla massa rimanente nella storta; i sali si disciolgono e rimane il selenio. Questo può raccogliersi allora sopra un feltro. Si lava bene, lo si fa diseccare, e si distilla, ad una temperatura prossima a quella del calore rovente, in piccola storta di vetro.

Il liquido ammoniacale stillato contiene ordinariamente un poco di selenio; può esser lo stesso anche della dissoluzione dei sali rimasti nella storta. Si evapora l'ammoniaca, si uniscono questi liquidi, si fa riscal-

dare il miscuglio fino all'ebollizione, e vi si versa poco a poco dell'acido solforoso liquido, il quale ripristina il selenio e lo precipita in fiocchi neri.

Un metodo molto semplice per separare il selenio dal solfuro di selenio, consiste a disciogliere questo nella potassa caustica, la quale lascia i seleniuri non disciolti, se il solfuro conteneva altri metalli. Si feltra la soluzione, e si lascia digerire per qualche tempo in un vase aperto. Il potassio ed il solfo si ossidano, e il selenio si precipita poco a poco, sotto forma d'una polvere nera e di un bruno carico. Quando il liquore contiene più solfo di quello che può combinarsi colla potassa, allo stato di acido iposolforoso, non se ne precipita tuttavia col selenio; poichè fino a tanto che resta selenio nella soluzione, questa non contiene ipersolfuro di potassio. Questo non si forma che dopo la precipitazione del selenio, per l'azione dell' aria; e, soltanto quando tutto il potassio è convertito in ipersolfuro, comincia a deporsi il solfo. Se, al contrario, la soluzione contiene un eccesso di potassa, bisogna attendere che tutto il solfo sia acidificato, e allora soltanto comincia a precipitarsi il selenio.

E' verisimile che si potrebbe ritrarre il selenio abbondantemente dalla galena seleniféra di Fahlun e di Atwidaberg, arrostendola in forni simili a quelli che adopransi a Fahlun per preparare il solfo. Ma abbisognerebbe che nel tempo dell'arrostimento l'aria entrasse quanto basta, acciochè il solfo potesse bruciar totalmente od in maggior parte.

Il selenio è, relativamente alle sue proprietà chimiche, uno dei più curiosi corpi che si conoscano. I chimici hanno dunque il maggiore interesse a provvedersene.

Quando esso ha l'aspetto metallico, possede le proprietà seguenti: raffreddato, dopo esser stato stillato, prende una superficie di specchio, di color carico, tracnte al bruno rossastro, con uno splendore metallico molto rassomigliante a quello della sanguina polita. La sua spezzatura è conchoide, vetrosa, d'un grigio plumbeo, e dotata di splendore metallico. Allorchè si lascia raffreddare lentissima-

mente, dopo averlo fuso, la sua superficie diviene ineguale, granellosa, d' un grigio plumbeo, e cessa di specchiare. La sua spezzatura è di un grano fino, fosca, e la massa rassomiglia perfettamente ad un frammento di cobalto. La fusione, seguita da un pronto raffreddamento, distrugge questa apparenza, e dà al selenio i caratteri esterni ch' io indicai da principio. Questo metallo ha poca tendenza a prendere una forma cristallina. Quando si depone lentamente da una soluzione di selenidrato ammonico, formasi alla superficie del liquido uno strato metallico sottile, la cui parte superiore è liscia e di un grigio plumbeo chiaro, mentre la parte inferiore è di un grigio carico e micaceo. L' una e l'altra, esaminate alla lente, presentano una testura cristallina, che, nella prima è irregolare; ma, sulla faccia inferiore, si scorgono molto distintamente alcune faccette brillanti, quadrate ad angoli retti, che somigliano alle faccie dei cubi o dei paralellopipedi. Il selenio cristallizza anche, in mezzo al liquore, sulle pareti del vase; a misura che il sale è decomposto, per l'azione dell' aria, produce una vegetazione dendritica di cristalli prismatici terminati in punta, nei quali non si può distinguere forma determinata.

Il colore di questo corpo è molto soggetto a variare. Ho già detto che la sua superficie raffreddata prontamente è oscura traente al bruno, mentre la sua spezzatura è grigia. Precipitato a freddo da una soluzione diluita, sia mediante lo zinco, o coll'acido solforoso, è di un color rosso di cinabro. Se si fa bollire il precipitato rosso, prende un color nero, si agglomera e diviene più pesante. Allorchè si mesce una soluzione diluita di acido selenioso nell' acqua con acido solforoso o con solfito ammonico, in un fiasco di vetro riempito per metà, e si espone il miscuglio al chiaro del sole, la superficie del liquido si copre, per l' azione ripristinatrice dell' acido solforoso, d'una sottile pellicola brillante, che, dopo alcuni giorni, acquista un color giallo d' oro, e uno splendore metallico perfetto. Questa pellicola, ricevuta sulla carta o sul vetro, rassomiglia a una doratura pallida, simile a quella che si otterrebbe applicando una foglia d' oro falso sul corpo.

Quando riducesi in polvere il selenio, diviene d'un rosso carico; ma ha molta tendenza ad agglomerarsi su alcuni punti: lo strofinamento del pistello gli dà un polimento e lo rende grigio, come quando si polverizzano il bismuto e l'antimonio. Il selenio in istrati sottili è trasparente, e dotato d'un bel color rosso di rubino carico. Si ammollisce col calore, diviene semifluido a + 100 gradi, ed entra in piena fusione ad alcuni gradi superiori. Resta molto tempo molle raffreddandosi, e può allora, come la cera lacca da suggellare, venir tirato in lunghi fili sottili e flessibilissimi, che, quando si schiacciano un poco, conservandone la minutezza, dimostrano, meglio che in qualunque altra maniera, la trasparenza del selenio. Questi fili sono, alla luce riflessa, grigi e dotati di splendore metallico; veduti attraverso la luce sono trasparenti e d'un rosso di rubino.

Se si riscalda il selenio, quasi fino al rosso, in un apparato distillatorio, bolle, e si converte in un gas di color giallo, meno carico che quello del solfo gasoso, ma più che quello del cloro. Questo gas si condensa, nel collo della storta, in goccie nere, che si riuniscono, assolutamente come osservasi quando si distilla il mercurio.

Riscaldando il selenio all'aria libera, od in larghi vasi ne' quali il suo gas raffreddasi e condensasi per l'aria che penetra al di fuori, si depone sotto forma d'una polvere avente il color rosso del cinabro, e forma una massa analoga ai fiori di solfo. Prima di deporsi, rassomiglia ad un fumo rosso, che non ha odore sensibile. L'odore di rapa non incomincia a manifestarsi che quando il calore è sì elevato per produrne l'ossidazione.

Il selenio non è conduttore del calorico. Si può tenerlo fra i diti, e, ad alcune linee di distanza, farlo fondere alla fiamma d'una candela, senza sentirne il calore. Non è conduttore dell'elettricità. Mettendo un filo di questo corpo, lungo un pollice, d'una linea di diametro, a contatto col conduttore d'una macchina elettrica, questo produce scintille lunghe nove linee tutte le volte che si accosta al conduttore uno scaricatore a palla di ottone. Questo stesso filo di selenio non

iscaricò l'elettricità d'una bottiglia di Leide che con un lungo fischio, e quando la carica era forte, una scintilla scorreva lungo la superficie del selenio, e produceva la scarica. Ma quando eravi qualche via più corta che la superficie del selenio, la scintilla seguivala mai sempre, anche quando n'era piccola la differenza. Quindi la scarica elettrica non sembra venire facilitata pel passaggio della scintilla sulla superficie del selenio, come avviene coll'acqua, colla carta dorata e con varie altre sostanze. Io non ho potuto, strofinando il selenio, ottenere traccie di elettricità tanto sensibili di doverlo porre nel numero dei corpi idio-elettrici.

Il selenio non è duro. Esso viene scalfito dal coltello; è fragile come il vetro ed è facile a polverizzare.

Il suo peso specifico lo trovai variare fra 4,3 e 4,32. E' difficile determinarlo, perchè questo corpo solitamente contiene delle bolle nel suo interno. Il raffreddamento lento e la spezzatura granellosa che acquista non influiscono sulla di lui densità.

Dietro *Magnus*, il selenio discioglie ed acquista un bel color verde nell'acido solforico acquoso concentrato, senza che questo si decomponga, nè che il selenio si ossidi. L'acqua lo precipita in rosso dalla soluzione. Questa solubilità spiega il perchè esso si trovi nell'acido solforico. Quando si prepara l'acido idroclorico con acido solforico selenifero, si ottiene un acido idroclorico liquido traente un poco al giallo, e contenente del selenio, che si depone poco a poco, ma non totalmente, sotto forma d'una polvere rossa. Fischer assicura che l'argento è un reagente sensibilissimo pel selenio in questa sorta di dissoluzione, perchè la menoma parte di selenio annerisce la di lui superficie. Il selenio si discioglie anche nell'acido nitrico, ma ossidandosi, come dirò in altro luogo.

Combinazioni del selenio coll' ossigeno. Il selenio ha una debole affinità per l'ossigeno. Riscaldato all'aria, senza essere a contatto con un corpo in combustione, si volatilizza e non prova ossidazione alcuna; ma, toccato dalla fiamma, comunica agli orli di essa un bel

colore azzurro puro, e diffonde volatilizzandosi un forte odore di rapa; il quale, quand'è assai concentrato, somiglia anche un poco a quello del cavolo rapa putrido. Il principio odoroso è l'ossido selenico gasiforme. Il selenio può bruciare nel gas ossigeno, e allora produce l'acido selenioso.

1°. *Ossido selenico.* Quando si riscalda il selenio in una fiala piena di aria atmosferica, in parte si ossida, senza peraltro bruciare, e l'aria contenuta nella fiala acquista un forte odore di rapa. Se si lava quest'aria con un poco di acqua, prende l'odore del gas, non che la proprietà di arrossare debolmente la carta di tornasole, ed essere precipitata in giallo dal gas solfido idrico. Queste ultime proprietà dipendono da una certa quantità di acido selenioso che vi si trova contenuta; poichè quando si agita il gas nella bottiglia con nuova acqua, questa prende il suo odore, ma senza arrossare il tornasole nè poter essere precipitata dal solfido idrico. Del resto, l'ossido selenico non è solubile nell'acqua, che in piccolissimo grado, e non le comunica alcun sapore. Allorchè discioglicsi il solfuro di selenio nell'acqua regia, in maniera che l'acido nitrico sia decomposto innanzi il fine della soluzione, il gas ossido selenico si svolge, mentre l'acido selenioso viene ripristinato dal solfo; il liquore diviene interamente torbido e rosso, il che dipende dal selenio ripristinato, e l'odore di rapa si manifesta. Facendo riscaldare un miscuglio di acido selenioso e di selenio ottiensi anche una certa quantità di questo gas; ma quasi totalmente sublimasi senza provare alcun cangiamento. Io non ho sperimentato di far passare il miscuglio attraverso un tubo rovente, col quale mezzo la decomposizione sarebbe probabilmente più completa.

L'ossido selenico, diretto, sotto forma di gas, attraverso le dissoluzioni di alcali caustici, comunica loro l'odore di rapa. Ma esso non è assorbito in maggior proporzione da questi corpi che dall'acqua, e non altera minimamente i colori vegetali. Appartiene dunque alla classe dei sottossidi.

2°. *Acido selenioso.* Quando si fa riscaldare il selenio in un reci-

piente pieno di gas ossigeno, si volatilizza senza accendersi, e il gas ossigeno acquista l'odore di rapa, come quando si eseguisce l'esperienza nell'aria atmosferica. Ma se si riscalda il selenio in una piccola bolla di vetro, per esempio del diametro d'un pollice, attraverso la quale si faccia passare lentamente una corrente di gas ossigeno, allora s'infiamma, precisamente al momento in cui entra in ebollizione, e brucia con fiamma poco risplendente, bianca alla base, d'un verde azzurrastro agli orli ed alla punta; in questo caso si forma l'acido selenioso che si sublima. Il selenio brucia senza lasciar residuo. Il gas eccedente che si fa passar nella bolla, acquista pure l'odore di rapa in tale occasione.

Se si versa l'acido nitrico sul selenio, e si faccia riscaldare il miscuglio, il metallo si discioglie in una maniera assai viva; a freddo, questi due corpi agiscono poco l'uno sull'altro. Il selenio si agglomera disciogliendosi. Quando si è impiegato allo stato di polvere, e il liquore che si fa bollire è concentrato, si fonde verso la fine dell'operazione, e produce così una goccia nera che lo sviluppo del gas mantiene alla superficie del liquido.

Allorchè si lascia freddar lentamente il liquor acido saturato, esso fornisce grossi cristalli prismatici, striati longitudinalmente, e rassomiglianti al nitro. Questi cristalli sono acido selenioso acquoso.

Se si discioglie il selenio nell'acqua regia, la soluzione si effettua con più rapidità, ma si ottiene lo stesso acido, e non è possibile portare con questo mezzo il selenio ad un maggior grado di ossidazione. Non si perviene nè meno a quest'ultimo punto mescendo l'acido selenioso coll'acido solforico e col surossido manganico; ma svolgesi allora gas ossigeno, e si ottiene un solfato e un selenito manganoso. Se si evapora, in una storta, la soluzione acida contenente l'acido selenioso, l'acido nitrico scappa col cloro, e l'acido selenioso resta sotto forma d'una massa salina bianca, che comincia a sublimarsi, quando si continua a riscaldare la storta. Que-

sta massa non entra in fusione, non fa che contrarsi un poco sui punti nei quali viene toccata dal calore; poscia convertesi in gas. Non ho potuto determinare la temperatura a cui questa volatilizzazione si effettua: ma è di alcuni gradi inferiore al calor necessario per la distillazione dell' acido solforico. Se adunque si riscalda ad un tempo l'acido selenioso e l'acido solforico, il primo si sublima fin da principio; ma l'acido solforico comincierà a ridursi in vapore, prima che la sublimazione sia terminata. L'acido selenioso, convertito in gas, ha un colore giallo carico, un poco più pallido che quello del gas selenio medesimo, e nell' apparenza, non si può distinguere dal cloro gazoso.

Il gas acido selenioso si condensa nelle parti meno calde dell' apparato, in lunghi aghi quadrilateri, che, in una storta di qualche capacità, possono acquistare una lunghezza di più pollici. Se tiensi la parte dell' apparato nella quale si condensa, ad un calore abbastanza forte, vi si depone sotto forma d'una crosta densa, semifusa, semitrasparente. Quest'è l'acido selenioso anidro.

Subito dopo che si è tratto dall'apparato, l'acido selenioso è dotato d' uno splendore e d'un aspetto secco particolare. Ma se si lascia all'aria libera, la superficie dei cristalli prende un aspetto appannato, ed essi divengono aderenti gli uni agli altri, senza peraltro inumidirsi. Quest' effetto sembra dipendere perchè l' acido passa allo stato acquoso, assorbendo l'umidore atmosferico, assolutamente come accade all'acido borico fuso. È anche difficile pesare con bastante prestezza quest'acido, onde non attragga, mentre si pesa, una quantità d'acqua capace di rendere il risultamento inesatto. Se lo si fa poi riscaldare, l'acqua si volatilizza molto prima che l'acido si sublimi. Questo ha un sapor acido perfetto che lascia sulla lingura un senso di calore bruciante. Ridotto allo stato di gas, ha l'odore generale e piccante degli acidi, senza possedere sotto questo rapporto nulla di particolare che lo distingua dagli altri. È solubilissimo nell'acqua, e si discioglie in quasi tutte le

proporzioni nell' acqua bollente. La sua dissoluzione saturata e bollente, cristallizza in piccoli grani con un rapido raffreddamento. Raffreddata men prontamente, depone un acido selenioso acquoso, sotto forma di prismi striati. Diseccata lentamente, presenta una moltitudine di figure stellate, a raggi convergenti.

L' acido selenioso si discioglie anche nell' alcoole e in grande quantità. Quando si distilla la dissoluzione saturata, un poco di selenio si ripristina, e il prodotto ha un odore eterco sensibile, medio fra quelli dell' etere solforico e dell' etere nitrico; tuttavia il prodotto eh' io ottenni nelle mie sperienze, conteneva sempre sì poco etere, che, saturandolo col cloruro calcico, non se ne separava punto. Rimanea nella storta dell' acido selenioso sotto forma solida. Se si mesce la soluzione acido selenioso nell' alcoole con acido solforico, e si distilli il miscuglio, passa l' alcoole carico di una sostanza volatile che esala un odore insopportabile, e si ripristina quantità notabile di selenio. L' odor ripugnante del prodotto mi ha impedito esaminarlo. D' altronde quest' odore non si forma in uguale quantità in tutte le operazioni.

L' acido selenioso è facilissimo a ripristinarsi, sì per via umida che per via secca. Se si mesce una soluzione di quest' acido coll' acido idro-clorico, non prova alcuna alterazione, e non isvolgesi cloro. Quando si mette nella soluzione un pezzo di zinco o di ferro polito, questo si copre immediatamente di un colore di rame, e si precipita poco a poco il selenio in fiocchi rossi, bruni, o di un grigio nerastro, secondo che il precipitato si operò ad una temperatura più o meno elevata. Se si mesce l' acido selenioso liquido coll' acido solforico, e s' immerge un pezzo di zinco nel liquore, la precipitazione non avviene che con molta lentezza, e il precipitato contiene un poco di solfo. Se il liquore tiene disciolto dell' arsenico, il precipitato non si opera che con estrema lentezza. Il selenio precipitato sul ferro lascia ordinariamente una certa quantità di seleniuro di ferro, quando si sottomette alla distil-

lazione. Dietro Fischer, il selenio viene precipitato dall'argento e da tutt'i metalli dai quali l'argento è precipitato, Ma questo effetto non avviene che coll' acido selenioso, non già coll' acido selenico.

La miglior maniera di precipitare il selenio dall' acido selenioso o dai seleniti, consiste a versare un acido nel liquore, e aggiungervi poi il solfito ammonico; l' acido solforoso, reso libero a questa maniera, comincia, dopo qualche tempo, a ripristinare il selenio. Il liquore è da prima chiaro, poi diviene giallo, s' intorbida, prende una tinta rossa di cinabro, e depone alcuni fiocchi rossi dopo dodici ore. Tuttavia il selenio non si precipita interamente a freddo; per precipitarlo completamente quant' è possibile, bisogna far bollire il liquore, e prolungare l' ebollizione per mezz' ora, aggiungendo di tempo in tempo del solfito ammonico. Il precipitato che si forma nel tempo dell' ebollizione, è di un grigio carico quasi nero.

Se il liquore del selenio, che si vuole precipitare coll' acido solforoso, contiene acido nitrico, si ottiene un precipitato; ma la più parte resta nella soluzione, finchè l'acido nitrico sia stato decomposto dall'acido solforoso. In simile caso, è meglio versare l' acido idroclorico nel liquore ed evaporarlo con precauzione, affinchè l'acido nitrico sia decomposto e volatilizzato, e, dopo avere ridisciolto il sale secco, si possa precipitarlo coll'acido solforoso.

Ho già detto, che quando si satura l' acido selenioso colla potassà, si mesce il selenito con sale ammoniaco, si fa riscaldare il miscuglio, si forma un selenito ammonico, ch' è decomposto dal calore, e che lascia alquanto selenio. Ma si perde sempre in questa operazione un poco di selenio, che passa allo stato di acido, col liquido stillato, nel recipiente; e talvolta lo stato superiore del sale rimasto nella storta, contiene dell' acido selenioso non decomposto: in maniera che la soluzione di questa massa salina produce, quando si fa bollire, un precipitato col gas acido solforoso. Ho anche sempre osservato, che nel tempo di questa ripri-

stinazione, formasi un gas contenente selenio, ch' è decomposto dall' aria nel recipiente, e che depone il selenio tanto alla superficie del liquido che sulla parete interna del vase. Questo gas è probabilmente un selenido idrico. La quantità n' è, in tutti i casi, poco considerabile. Se il sale, che si ripristina a questa maniera, contiene arsenico, un poco di questo si trova combinato col selenio, e i gas che si svolgono nel tempo della ripristinazione hanno un forte odore di aglio.

L' acido selenioso è composto di 71,21 parti di selenio e 28,79 di ossigeno; cioè a dire, in 100 parti di selenio se ne contengono 40,43 di ossigeno, il che sembra equivalere ad un volume del primo e due del secondo. La sua capacità di saturazione è 14,395, cioè a dire, equivalente alla metà dell' ossigeno cui ottiene.

L' acido selenioso è un acido abbastanza forte. Esso toglie l' ossido argentico all' acido nitrico, e l' ossido piombico tanto all' acido nitrico che alla dissoluzione di cloruro piombico. Essendo meno volatile che l' acido nitrico e l' acido idroclorico, gli scaccia dalle loro combinazioni colle basi forti; ma n' è discacciato reciprocamente dagli acidi solforico, fosforico, arsenico e torico, che sono più fissi di lui. In generale, sembra accostarsi all'acido arsenico, o forse anche essergli un poco inferiore, relativamente alle sue affinità.

3°. *Acido selenico.* Quest'acido è stato scoperto da Mitscherlich, nel 1827. Nelle mie ricerche sul selenio, io non trovai che il precedente, cui io diedi il nome di acido selenico. E' dunque importante far osservare, che quello che venne chiamato acido selenico fino al 1827, è senza eccezione l'acido selenioso.

L' acido selenico non si forma che per via secca, facendo detonare il selenio od un seleniuro, per esempio, quello di piombo col nitro. Bisogna procurare che il selenio che adroprasi sia perfettamente scevro di solfo, perchè l' acido selenico e l' acido solforico, ugualmente che i loro sali, non saprebbero distinguersi gli uni dagli altri. Si mesce intimissimamente una parte di selenio con tre

di nitro, e si fa detonare il miscuglio per piccole porzioni, l'una dopo l'altra, in un crogiuolo riscaldato. Il residuo, che contiene un seleniato potassico, si discioglie nell'acqua, e si aggiunge nitrato piombico al liquore, finchè non si produca più nessun precipitato. Si lava il seleniato piombico precipitato, coll'acqua, poi si diluisce nell'acqua, e si fa passare alquanto gas solfido idrico attraverso il miscuglio. Formasi, a questa maniera, un solfuro piombico, e l'acido selenico resta disciolto nel liquido. La soluzione si feltra, e si fa bollire, per iscacciarne l'eccesso del solfido idrico, dopo di che si concentra l'acido coll'evaporazione. Quando, durante l'ebollizione, la temperatura è arrivata a + 280 gradi, l'acido selenico acquistò il maggior grado di concentrazione che si possa procurargli senza decomporlo. Se si prolunga l'evaporazione, la temperatura ascende fino a + 290 gradi, e l'acido si trasforma rapidissimamente in acido selenioso, con isviluppo di gas ossigeno.

Il suo peso specifico, quando ha acquistato il suo maggior grado di concentrazione senza decomporsi, è 2,60. Si può portarlo a 2,625; ma allora contiene molto acido selenioso. L'acido selenico ha una sorta di consistenza come l'acido solforico; è scolorito, acre e caustico com'esso. Si riscalda coll'acqua, ugualmente che l'acido solforico, e attrae poco a poco l'umidità dell'aria. Non si conosce allo stato anidro, e alla densità di 2,6 contiene circa 16 per cento di acqua; l'acido acquoso non deve contenerne che 12,4 per cento. Lo zinco ed il ferro sono disciolti da quest'acido, con isviluppo di gas idrogeno. Col soccorso del calore, discioglie il rame ed anche l'oro, nella quale operazione convertesi parzialmente in acido selenioso. Esso non discioglie menomamente il platino. Riscaldato coll'acido idroclorico, si decompone; si producono cloro ed acido selenioso, e formasi una specie di acqua regia che discioglie si il platino che l'oro. Al contrario, non è decomposto nè dall'acido solforico, nè dal solfido idrico. Per precipitarne il selenio col mezzo dell'acido solforoso, bisogna cominciare dal farlo

bollire coll'acido idroclorico, finchè non si svolge più cloro; dopo si aggiunge l'acido solforoso.

L'acido selenico è composto di 62,24 parti di selenio, e 37,76 di ossigeno; cioè 100 parti di selenio ne assorbono 60,66 di ossigeno per produrlo, il che equivale ad un volume del primo e tre del secondo, allo stato gasoso. La sua capacità di saturazione è 12,59, vale a dire il terzo della quantità di ossigeno che contiene. Quest'acido è un poco inferiore all'acido solforico relativamente alle sue affinità colle basi salificabili: di maniera che, per esempio, il seleniato baritico può essere decomposto in gran parte, ma non intieramente, dall'acido solforico. Le sue combinazioni colle basi rassomigliano talmente ai solfati delle stesse basi, nella forma cristallina, nel colore e nei caratteri esterni, che solo si potrebbe distinguerle per la proprietà che hanno i seleniati di detonare col carbone rovente, e produrre uno sviluppo di cloro quando si fanno bollire coll' acido idroclorico. Allorchè l'acido selenico e l'acido solforico si trovano mescolati insieme, si perviene a separarli, saturandoli colla potassa, mescendo il sale diseccato col sale ammoniaco, e facendo riscaldare il miscuglio; a questa maniera l'ammoniaca decompone l'acido selenico e lo ripristina in selenio.

Selenido idrico (*gas idrogeno seleniato*). Allorchè si fa fondere il selenio col potassio, e si versa dell'acqua sulla massa, si discioglie senza alcuno sviluppo di gas, e fornisce un liquore d'un rosso carico, ch'è un seleniuro di potassio. Se si mesce questo liquore con acido idroclorico, si precipita una certa quantità di selenio, e il liquore acquista un odore di solfido idrico; ma non si produce nessuna effervescenza se la soluzione non è concentratissima.

Quando, invece di porre il seleniuro di potassio nell' acqua, lo si irrora con acido idroclorico, in un apparecchio distillatorio, la massa si gonfia e prende un color rosso: si separa molto selenio in fiocchi leggeri e svolgesi un gas selenido idrico. Si ottiene anche questo gas, disciogliendo il seleniuro ferroso nell' acido idroclorico.

Se si riceve sopra l'acqua bollita, questa se ne satura poco a poco completamente. L' acqua non acquista con ciò nessun colore ; ma, dopo qualche tempo, manifestasi in essa un leggero intorbidamento rossastro, che sembra provenire da una certa quantità di selenio, che l'aria (di cui l'acqua si è caricata) rese libero, decomponendo il gas selenido idrico. L' acqua caricata di questo gas ha un sapore epatico, arrossa la carta di tornasole, tinge la pelle in bruno rosso, e vi produce una macchia che non può togliersi col lavacro. Esposta all'aria, s'intorbida poco a poco di alto in basso, si colora in rosso e depone il selenio in fiocchi leggeri. L'acido nitrico, versatovi in piccola quantità, non decompone il selenido idrico, e, nelle mie sperienze, l'acqua conservò anche la proprietà di precipitare i sali metallici, dopo dodici ore ch' io v'ebbi aggiunto quest'acido. Il gas selenido idrico non si svolge dall'acqua sì facilmente come il solfido idrico, per cui le comunica un odore molto men forte che quest' ultimo. Un' acqua che ne contiene la metà del suo volume non ha che un debolissimo odore. Del resto, io non ho determinato fino a qual grado siavi esso solubile; ma sembra risultare, da quanto precede, che l'acqua ne scioglie in maggior quantità che di solfido idrico.

Tutti i sali metallici, anche quelli di zinco e di ferro, quando sono neutri, vengono precipitati da una soluzione di gas selenido idrico. I precipitati in generale sono neri o di un bruno carico, e suscettibili di acquistare lo splendore metallico, quando si strofinano colla sanguigna. Bisogna tuttavia eccettuare quelli di zinco, di manganese, e di cerio, che sono colore di carne.

Il gas selenido idrico è più facilmente decomposto che il solfido idrico, per l'azione riunita dell'aria e dell'acqua. Quando si mette a contatto con un corpo umido, è assorbito dall' acqua di questo corpo, e dopo alcuni istanti fornisce un color rosso di cinabro, allorchè l'idrogeno viene ossidato dall'aria. Il selenio, che si depone in questa circostanza, penetra talmente nei corpi porosi, specialmente in

quelli di origine organica, che non si può più separarnelo con mezzi meccanici. Un pezzo di carta bagnata s'imbeve di questo color rosso. Penetra un poco in un pezzo di legno bagnato. Ed io osservai, inoltre, un pezzo di tubo sottile di caoutchouc, di cui erami servito in una esperienza per ottenere il gas selenido idrico, era divenuto interamente rosso alla fine dell'operazione.

Il gas selenido idrico esercita sulla trachea-arteria e sugli organi respiratorii un'azione violentissima, che sembra poter divenire facilmente pericolosa. La sua azione sulle narici consiste da prima a far sentire un odore che rassomiglia perfettamente a quello del gas solfido idrico; ma appena ne riempii le narici, tutti i punti della interna membrana a contatto con esso fanno provare un sentimento penoso di pizzicore e di stringimento. Questa sensazione rassomiglia molto a quella che fa provare il gas flnorido silicico, ma è infinitamente più viva: gli occhi divengono immantinente rossi. La facoltà di odorare è interamente perduta, e, nella mia prima sperienza per conoscere l'odore del gas, ne avea fatto penetrare nel naso una bolla niente più grossa di un grano di cece, e perdei talmente questo senso da poter tenere sotto il naso l'ammoniaca più forte senza provare alcuna sensazione. L'odorato non mi ritornò che dopo cinque o sei ore, ma conservai per quindici giorni un infreddamento di cervello violentissimo e incomodo.

Il selenido idrico si combina coi seleniuri metallici contenenti i radicali degli alcali o delle terre alcaline. Io do a questi sali il nome di selenidrati, e, per analogia colle denominazioni di ciascun sale in particolare fra i solfosali corrispondenti, noi diciamo selenidrato potassico, selenidrato ammonico, ec. La soluzione d'un selenidrato nell'acqua è senza colore, ma arrossa all'aria, perchè l'idrogeno del selenido idrico viene distrutto, e si forma un seleniuro metallico, contenente una doppia proporzione di selenio assolutamente, come accade riguardo ai solfoidrati.

Il selenido idrico è composto, in cento parti, di 97,56 di selenio, e 2,44 d'idrogeno.

Solfuro di selenio.—Il selenio può combinarsi in tutte le proporzio-

ni col solfo. Una piccola quantità di solfo, per esempio, una in cento, lo rende più fusibile, più rosso e trasparente. Finchè il miscuglio rimane caldo, è opaco, nero e poco scorrevole. Raffreddandosi, forma, come il solfo, un liquido meno denso; diviene nel tempo stesso di un rosso carico e trasparente, e conserva queste due qualità dopo il raffreddamento completo. Quando, al contrario, si uniscono 100 parti di solfo con una di selenio, questi due corpi si combinano perfettamente insieme e il solfo acquista un colore rancio sucido. Quantità poco considerabili di solfo unito al solfuro di selenio, non diminuiscono la sua trasparenza dopo il raffreddamento, ma gli danno una tinta più pallida. Quando vi si aggiunge molto solfo, diviene opaco.

Il solo metodo ch'io conosco, per ottenere una combinazione definita fra il solfo e il selenio, consiste a precipitare una soluzione di acido selenioso col solfido idrico. Si potrebbe dare il nome di *solfidi seleniosi* alla combinazione ottenuta per tal mezzo. Nel tempo della operazione il liquore s'intorbida e prende un bel colore citrino; ma il solfuro di selenio si depone lentissimamente. Se si aggiugne un poco di acido idroclorico, il solfuro si precipita più facilmente, e, riscaldando il miscuglio, il precipitato si riunisce in un corpo coerente elastico, di un color rosso di fuoco. Il solfuro di selenio preparato con questo mezzo si fonde facilmente. Al calore dell'acqua bollente i pezzi staccati di questo composto si agglomerano senza per altro divenir liquidi; ad alcuni gradi al di sopra si fondono. Ad una temperatura ancor più elevata bolle e distilla. Dopo il raffreddamento, è di un color rosso giallastro, trasparente, e somiglia all'orpimento fuso.

Il solfuro di selenio non è attaccato che lentamente dall'acido nitrico; l'acqua regia, al contrario, lo decompone facilmente. Il solfo che resta indisciolto presenta qua e là macchie rossastre, e ritiene lunghissimo tempo alquanto selenio; ma, fuso nel liquore acido concentrato, prendendo esso dopo il raffreddamento un color giallo, è allor scevro di selenio. Il solfuro di selenio è disciolto dagli alcali caustici fissi; i solfoidrati alcalini non lo disciolgono che dopo una ebollizione prolungata,

e facendolo soggiacere ad una decomposizione parziale; imperciocchè resta al quanto selenio non disciolto. Il solfido selenioso ha poca affinità colle solfobasi. Le solfobasi alcaline lo decompongono in maniera di render libero il selenio, e passare col solfo a un più alto grado di solforazione: le solfobasi soltanto, i cui radicali non hanno un grado superiore di solforazione, possono produrre solfoseleniti, quando si decompone l'ossiselenito col gas solfido idrico.

Riscaldando il solfuro di selenio a fuoco nudo e infiammandolo, diffonde da prima un odore di acido solforoso, al quale si messe poi l'odore di rapa, che diviene alla fine predominante. Se non v'ha che piccola quantità di ossigeno, si svolge alquanto acido solforoso, che ha l'odore di rapa, e si sublima del selenio.

Il solfuro di selenio è proporzionale, nella sua composizione, all'acido selenioso. Si compone di 55,14 di selenio e 44,86 di solfo; ossia 100 parti di selenio si combinano con 81,25 di solfo per produrlo.

Ignorasi inoltre se il selenio possa combinarsi col solfo in altre proporzioni fisse: non sembra esistere un solfuro corrispondente all'acido selenico; od almeno ci è sconosciuto.

Seleniuri di fosfuro.— Il selenio, se si fa cadere sul fosfuro fuso, vi si discioglie, e la soluzione si depone nel fosforo sotto forme di strie rosse. Il fosforo fondendosi discioglie il seleniuro di fosforo in qualunque proporzione. Saturando di selenio il fosforo, si ottiene una combinazione fusibilissima, che, dopo il raffreddamento, ha un color carico, traente al bruno, molto splendore, una spezzatura vitrea e polita. Se il miscuglio contiene un eccesso, di fosforo, e si sottomette alla distillazione, si può estrarne un perseleniuro, di fosforo, che stilla sotto forma di goccie rosse, non metalliche, semitrasparenti. La massa raffreddata è di un bruno giallastro e di spezzatura cristallina.

Allorchè si fa digerire il seleniuro di fosforo nell'acqua, piccola porzione di fosforo si ossida, e l'acqua contiene alquanto selenido idrico, diffonde un leggero odore epatico, s'intorbida all'aria, e depone del selenio. Il seleniuro di fosforo, bollito con una lisciva di potassa

caustica, vi si discioglie, e il liquore contiene fosfato e seleniuro potàssici. Esposta al contatto dell'aria la soluzione depone il selenio, come se essa contenesse soltanto un seleniuro potassico.

Cloruri di selenio. Quando si mette il selenio in una bolla di vetro soffiata in un tubo barometrico, e vi si fa passare una corrente di cloro gasoso, questo viene dal selenio assorbito, il quale si riscalda, si fonde e si converte in un liquido bruno. A proporzione che il cloro continua ad attraversar l'apparato, il liquido si trasforma in una massa solida e bianca, che è il clorido selenioso, e contiene un volume di selenio gasoso e quattro volumi di cloro. Riscaldata questa massa si contrae senza fondersi, poi si converte in un gas giallo, che rassomiglia affatto al gas acido selenioso, e si condensa sulle parti men calde dell' apparato, sotto forma di piccoli cristalli dilicati. Allorchè protraendo l' azione del calore, il sublimato aumenta e si riscalda; esso produce una massa bianca, semifusa, che si fende col raffreddamento, ed è solubile nell'acqua, con isvolgimento di calore, accompagnato talvolta da leggera effervescenza: credetti accorgermi che si svolgesse allora un gas permanente, ma in si piccola dose che non ho potuto conoscere la natura di queste piccole bolle. La dissoluzione nell' acqua è trasparente, scolorita, senza odore, fortemente acida.

Se si aggiugne selenio al cloruro di selenio secco, qnesto si fa giallo nel luogo in cui viene toccato dall'altro, e riscaldando i due corpi si combinano e formano un liquido giallo carico translucido, che può essere stillato, quantunque sia molto meno volatile della combinazione solida. Precipita al fondo dell' acqua, vi conserva per qualche tempo la sua liquidità, e finisce coll' essere decomposto in acidi selenioso e idroclorico, i quali si disciolgono nell'acqua, e in selenio che rimane conservando la forma primitiva della massa immersa nell'acqua. Per altro è difficile separar l'acido dal selenio che rimane; e sempre mi avvenne che dopo aver diluito od anche lavato questo residuo nell' acqua bollente, il feltro sul quale io l'avea disseccato era divenuto friabile per l' azione dell' acido idroclorico.

In un saggio tentato per saturare il cloruro di selenio col selenio, finchè rifiuti di discioglierne col soccorso del calore, ho trovato che può combinarsi con tre volte più selenio, che non ne conteneva, e formar così un composto avente volumi uguali di ciascun corpo.

Bromuro di selenio. — Si ottiene, secondo Serullas, facendo cadere il selenio in piccole porzioni sul bromio. La combinazione si fa con violenza e sviluppo di calore. Dopo il raffreddamento, la massa è solida, di calore arancio e solubile nell'acqua.

Selenido carbonico. Non ebbi occasione di esaminare se può il selenio combinarsi al carbonio; peraltro alcuni fenomeni che risultano dall'azione dell'acido idroclorico diluito, sopra una combinazione di selenio col cianuro potassico, mi conducono a credere che esista realmente simile combinazione, analoga senza dubbio al solfido carbonico.

Selenibasi e selenidi. Il selenio si combina come corpo elettronegativo coi metalli che sono elettropositivi relativamente a lui: nella più parti dei casi, la combinazione è accompagnata da uno sviluppo di luce, simile a quello prodotto dal solfo, quantunque meno intenso. Se questo fenomeno non è costante, ciò dipende, come pel solfo, perchè varj metalli e sovente quelli che maggiormente dovrebbero svolgere luce, esigono, per combinarvisi, sì alta temperatura, che il selenio distilla prima che il miscuglio abbia acquistato il necessario calore onde l'unione si operi istantaneamente. Il ferro e lo zinco sono in questo caso.

I seleniuri metallici hanno all'incirca gli stessi caratteri fisici che i solfuri. La più parte di essi ha l'aspetto metallico; sono più fusibili che i loro metalli, e quando si riscaldano fortemente a fuoco nudo il selenio brucia lentamente e produce una debole fiamma azzurra e un odore di rapa. E' più difficile scacciare il selenio coll'arrostimento che il solfo; ciocchè unicamente dipende dalla men grande combustibilità del selenio. I seleniuri metallici sono disciolti dall'acido nitrico, quantunque un poco più lentamente che il selenio solo; alcuni, quello di

mercurio, per esempio, non vengono ossidati che lentissimamente da quest' acido.

Le combinazioni del selenio coi metalli, si fanno evidentemente in porporzioni fisse: a questo riguardo, il selenio sembra andar del pari col solfo. Così il rame si unisce al selenio in due proporzioni. Una di queste combinazioni formasi quando si precipita il solfato rameico col gas selenido idrico: l'altra, sottomettendo questo precipitato alla distillazione, in maniera di scacciare la metà del selenio. Il composto che resta, in quest'ultimo caso, trovasi anche in natura, come dirò parlando del rame. Si vede, del resto, che tutto procede, come riguarda al rame ed al solfo, nelle medesime circostanze. Il miglior metodo per ottenere i seleniuri nei loro differenti gradi di combinazione, consiste senz'alcun dubbio a precipitare le soluzioni dei rispettivi metalli col selenico idrico. Rimane il mezzo di mescere i metalli con un eccesso di selenio e separar l'eccedente colla distillazione.

Le combinazioni dei metalli *elettropositivi* col selenio ricevono il nome di *seleniuri* o *selenibasi:* quelle dei metalli *elettro negativi* sono chiamate *selenidi.* Queste ultime si uniscono alle prime, e formano così una classe particolare di sali chiamati *selenisali.*

1.° *Seleniuri di potassio.* Allorchè si fa fondere insieme il selenio e il potassio, si combinano con isviluppo di luce, e una piccola porzione di questo composto si sublima. Il seleniuro di potassio forma un regolo metallico, di un grigio d'acciaio che si toglie facilmente dalla capsula di vetro, e presenta una spezzatura cristallina. Questo regolo si discioglie nell'acqua senza sviluppo di gas e senza residuo; la dissoluzione è di un rosso carico simile alla *birra di porter* limpida. Gli acidi ne svolgono del gas selenido idrico e precipitano alquanto selenio.

Se si mesce il selenio con un eccesso di potassio, la combinazione si fa con esplosione, e la massa viene projettata fuori del vase per l'eccesso di potassio ridotto allo stato di gas. L'acqua discioglie la combinazione con isviluppo di gas idrogeno, il liquore prende ugualmente un color rosso, che trae maggiormente a quello del vino.

Il seleoio partecipa della proprietà che ha lo solfo di unirsi ai radicali delle basi forti e produrre specie particolari di fegato. Questi composti rassomigliano, quanto all'odore ed al sapore, talmente a quelli che forma lo solfo coi medesimi corpi, che se il loro color rosso o bruno carico noo costituisse una differenza sensibile, si potrebbero credere solfuri dietro il loro odore e sapore.

Facendo bollire il selenio in polvere con una lisciva conceotrata di potassa caustica, si discioglie poco a poco, e si ottieoe uo liquido di color bruoo tanto carico, ch'esso è opaco. Ha un sapore ioteramente epatico, simile a quello del fegato del solfo; gli acidi ne precipitano alquanto selenio. Nel tempo della dissoluzione del selenio colla potassa, una parte di questa viene ripristinata dal selenio, che passa allo stato di acido selenioso. Ma non si forma, io tale circostanza, un acido meno ossigenato come quando si opera sullo solfo. Il potassio ripristinato passa allo stato seleniuro; ma non si esaminò in quali proporzioni la combioazione possa formarsi.

Allorchè si fa foodere, in un vase di vetro, il selenio colla potassa caustica, questi due corpi si combinano facilmente, e il selenio non viene scacciato dal calore rovente. Il composto è d'un bruno carico alla sua superficie; e d'un color rosso di cinabro alla parte che tocca il vetro. È formato da un miscuglio di selenito e di seleoiuro di potassio, nel quale due parti di potassio trovansi ripristinate, mentre una parte è allo stato di selenito. Il seleniuro di potassio è solubilissimo nell'acqua; non attrae che lentamente l'umidità dell'aria.

Riscaldando un miscuglio di selenio e di carbonato potassico, ambidue allo stato di polvere, in un apparato proprio a raccogliere i gas, trovasi che si svolge dell'acido carbonico; oel tempo stesso formasi un miscuglio di seleniuro e di selenito potassici, e ottiensi una massa nera, goufia, porosa, che non si fonde al rosso nascente. Dopo il raffreddamento, questa massa offre uua polvere bruna. Irrorata coo piccola quantità di acqua, si discioglie, e comunica al liquore un colore di birra d' un bruno carico. Maggior quantità di acqua

precipita una parte del selenio, sotto forma di fiocchi, d' un rosso di cinabro; il liquore ritiene un grado inferiore di seleniuro di potassio, e prende un colore più chiaro. Se si è impiegato un eccesso di selenio, l'alcali non fa più effervescenza cogli acidi; se l'alcali predomina, il selenio si mantiene nella soluzione, quando vi si aggiunga dell'acqua.

Le combinazioni del selenio col sodio non vennero peranco studiate.

2.° *Seleniuro di ammonio.* L'ammoniaca caustica non discioglie meglio il selenio che il solfo, si allo stato di gas che disciolta nell'acqua. Ma quando si distilla un miscuglio di sale ammoniaco e di seleniuro di calce, ottiensi nel recipiente un liquor rosso, di un sapore epatico fortissimo. Mescolato questo coll' acqua, non s'intorbida, abbandonato all'aria libera, svolge parecchia ammoniaca, e lascia un residuo di selenio, color grigio di piombo carico. Esponendo questo seleniuro ammonico all'aria, diluito con molta acqua, s'intorbida dopo qualche tempo, appare giallo alla luce diretta, e rosso pallido alla luce riflessa. Occorre molto tempo acciocchè tutto il selenio si deponga.

3.° *Seleniuri di calce.* Riscaldando fino al rosso nascente un miscuglio di selenio e di calce pura, questi due corpi si uniscono e danno origine ad una massa schiacciata, nera, o di un bruno carico, che, dopo il raffreddamento, non ha odore nè sapore, e non si discioglie punto nell'acqua. Allo stato di polvere, questa massa ha un colore bruno carico, e gli acidi ne separano del selenio in fiocchi rossi gonfiati; il che significa non essere semplicemente mescolati il selenio e la calce. Questa massa è un perseleniuro di calcio, contenente un semplice miscuglio di selenito calcico. Gli acidi non ne svolgono selenido idrico, venendo questo gas decomposto dall'acido selenioso, il quale si trova nel tempo stesso reso libero.

Riscaldando tale composto fino al rosso, abbandona il selenio, e si ottiene un seleniuro calcico, color chiaro rosso bruno.

Questo corpo produce collo stronfinio una polvere color carne. E insolubile e scipito, come il perseleniuro di calce . Se si mesce una soluzione di cloruro calcico con una di seleniuro potassico, si forma un precipitato color di carne, che è il medesimo composto.

Io ottenni il seleniuro di calcio cristallizzato, facendo decomporre poco a poco, per l'azione dell'aria, una soluzione di calce nell'acido idroselenico, che si trovava in un fiasco male otturato. Il liquore si scolorì, e si depose un seleniuro di calcio alla sua superficie. Sulle pareti del vase si decomposero piccoli cristalli bruni carichi opachi che, per quanto la loro piccolezza mi permise giudicarne, erano prismi quadrilateri, troncati obbliquamente alla sommità. Erano per la più parte riuniti tre a tre, con una inclinazione di 120 gradi l'uno sull'altro; alcuni presentavano certe stelle a quattro o cinque raggi. Il liquore tuttavia conteneva calce disciolta.

Seleniuro alluminico. Si ottiene facendo fondere il miscuglio dei due metalli, i quali si uniscono con produzione di luce. Il composto è nero, polveroso, e prende uno splendore metallico carico, collo sfregamento. All' aria sparge costantemente un odore di acido idroselenico, e quando si mette nell'acqua, questo acido se ne svolge rapidamente sotto forma di gas.

Seneniuro glicico. Prende origine nelle medesime circostanze che il seleniuro precedente, con isviluppo d'una luce vivissima. Si presenta sotto forma di una massa fusa, frangibile, la cui spezzatura è grigia e cristallina. L' acqua lo discioglie in piccola quantità senza decomporlo. Ma la soluzione si altera all'aria e non tarda ad intorbidirsi e produrre un precipitato rosso, ch'è un miscuglio di selenio e glicina.

Seleniuro ittrico. Si forma con una debole apparizione di luce, allorchè si mette l'ittrio a contatto col selenio mentre si fonde. Esso è nero, non decompone l'acqua, nè punto vi si discioglie; trattato cogli acidi diluiti, si svoglie alquanto selenido idrico.

I sali di *barite*, di *stronziana*, di *magnesia*, di *allumina* e delle *altre terre* formano col seleniuro di potassio alcuni precipitati insolubili, color di carne, i cui acidi separano il selenio. I precipitati prodotti dalla barite e dalla stronziana ritengono il selenio anche al calore rovente, mentre dagli altri si può scacciarlo colla distillazione.

Le selenibasi solubili sono decomposte dall'aria. Il metallo elettropositivo si ossida, e si converte in alcali o in terra, e l'alcali resta puro od in parte allo stato di carbonato nel liquore, mentre il selenio se ne separa. Se la soluzione venne abbandonata al riposo, si copre d'una pellicola di selenio, grigia e brillante, che presenta alla sua faccia inferiore un aspetto cristallino. In questo caso non sembra formarsi un selenito. In vasi elevati e ristretti il selenio si depone, sotto forma di dentriti, al disopra del liquore, al lato rivolto verso la luce.

Combinazioni del selenio coi corpi grassi. Il selenio partecipa eziandio della proprietà dello solfo, di essere cioè disciolto dalla cera fusa e dagli oli grassi: gli oli volatili non lo disciolgono punto. La dissoluzione del selenio nell' olio di uliva è gialla, veduta per trasparenza: rossa pallida e di un aspetto torbido alla luce riflessa. Alla temperatura ordinaria dell' atmosfera ha la consistenza d' unguento, e perde, rapigliandosi, il suo colore rosso, ch'essa riprende quando si fa fondere. La combinazione non ha minimamente odore epatico, e il selenio n'è disciolto senza decompor l'olio.

Il selenio è esso un metallo? L'esistenza d' un corpo sì prossimo al limite che separa i corpi combustibili metallici e non metallici è senza contraddizione un fenomeno notabilissimo. Dotato di varie proprietà che si riguardavano come i caratteri particolari dei metalli, p. e., lo splendore, è sprovveduto di molte altre, quale si è la facoltà di condurre il calorico e l'elettricità. È vero, che, non esistendo più alcun limite osservabile tra le proprietà chimi-

che di queste due classi di corpi si dovrebbe attendersi di vedere sparire quella che separa i loro caratteri fisici. Abbiamo veduto che di tutti i corpi, il selenio rassomiglia più al solfo, poi al telluro; di maniera che si colloca, per le sue proprietà, precisamente tra questi due corpi.

Queste sono le proprietà che devono determinare in quale classe di corpi conviene collocare il selenio; se deve esser posto tra i metalli, o tra i corpi combustibili non metallici, col solfo ed il fosforo. Poco importa in quale classe si metta, perciocchè questo limite or più non è distintissimo, e partecipa talmente delle proprietà dell'una e dell'altra, che si può con uguale ragione farlo entrare nella prima che nella seconda. Le proprietà principali che distinguevano altre volte i metalli erano lo splendore ed il peso specifico. Quest' ultimo non può più essere considerato come un carattere distintivo, dacchè noi conosciamo alcuni metalli che nuotano sull' acqua. Resta dunque lo splendore; ed io penso, che, se il solfo, il fosforo e il carbonio ne fossero dotati, si porrebbero, senza esitare, nel numero dei metalli. Il selenio possedendo lo splendore e, generalmente, l'aspetto metallico ad un alto grado, giudico che convenga collocarlo tra i metalli elettronegativi, ove esso fissa la transizione del solfo e del fosforo all'arsenico, e comincia in conseguenza questa serie.

2.° *Dell'arsenico.*

L'arsenico si incontra frequentissimamente nella natura, talvolta allo stato metallico, più spesso combinato col solfo o coi metalli, oppure allo stato ossidato, in combinazione con alcune terre ed ossidi metallici. Si volatillizza da alcuni vulcani e si sublima con altri prodotti vulcanici. L'arsenico è conosciuto fino dalla più rimota antichità. Aristotele ricorda la sua combinazione col solfo sotto il nome di *sandaraca*, e Dioscoride si serviva già della parola *arsenicum*. Paracelso sapeva che l' arsenico bianco può essere ridotto allo stato di metallo, e si

possedono dopo la fine del decimosettimo secolo alcuni precetti per operare questa ripristinazione.

È facilissimo procurarsi l'arsenico, mescendo l'arsenico bianco colla polvere di carbone o coll'olio, e riscaldando il miscuglio in una storta di vetro fino al calore rovente. Il metallo ripristinatosi sublima alla parte superiore men calda del vase, ov' esso forma una crosta, d'un grigio d'acciaio, dotato dello splendore metallico. Ma il miglior mezzo per ottenerlo consiste, dietro Scheele, a mescere una parte di arsenico bianco con tre di flusso nero, ed introdurre il miscuglio in un crogiuolo di Hesse, sul quale si rovescia un altro crogiuolo, che si luta alla sua giuntura col primo. Si pongono i due crogiuoli un un pezzo di lamierino, scavato in maniera che il crogiuolo superiore sia guarentito dall'azione del calore, e possa mantenersi freddo. Si riscalda allora il crogiuolo inferiore fino al rosso vivo; l' arsenico si ripristina e si sublima nel crogiuolo superiore freddo, ove forma una crosta metallica cristallina, che si può distaccare dal crogiuolo con un colpo di martello in maniera di ottenerlo in un solo pezzo. Si può anche ritrarre senza difficoltà l'arsenico, sublimando in una storta l'arsenico nativo, che trovasi sovente nelle farmacie sotto il nome di cobalto testaceo (Scherbenkobalt). La maggior parte di questo corpo è arsenico nativo che si sublima; rimangono al fondo della storta gli arseniuri di ferro, di cobalto e di nichelio. Si rompe la storta e se ne trae il sublimato. L'arsenico ha un color grigio d'acciaio e molto splendore. Il suo peso specifico allo stato di purezza è 5,70. Guibourt trovò ch' esponendo l'arsenico al calore rovente, in una storta di porcellana che ne sia ripiena, esso possede, dopo il raffreddamento, molto più splendore, e la sua densità arriva a 5,959. Si volatilizza a 180 gradi senza fondersi. I vapori arsenicali hanno un forte odore di aglio, simile a quello del fosforo, facile a riconoscersi; condensandosi, formano alcuni cristalli irregolari, la cui figura è difficile a determinarsi. Si pretende che sottomettendo l'arsenico ad una forte pressione, può essere fuso; e che liquefatto si può colarlo in istampi: ma quest'asserzione sembra

erronea. È fragilissimo e facilissimo a ridursi in polvere. All'aria, la sua superficie si appanna, e prende un color nero. Mescolato con nitro e infiammato, detona fortemente; il suo miscuglio col clorato potassico può venire infiammato con un colpo di martello, e detona allor con violenza. Riscaldato nel gas ossigeno, prende fuoco, brucia con fiamma azzurra pallida, e si converte in acido arsenioso.

Combinazioni dell' arsenico coll' ossigeno. L'arsenico ha tre gradi conosciuti di ossidazione: il sottossido arsenico, l'acido arsenioso e l'acido arsenico.

1°. *Sottossido arsenico.* Si ottiene coll' ossidazione dell' arsenico all'aria libera, per la quale annerisce talvolta soltanto alla superficie: ed altre volte trasformasi totalmente in una polvere nera. La tendenza dell'arsenico a ossidarsi è sovente sì grande, che trasformasi fra poco tempo in polvere. Ma sovente io n' ebbi pure che si conservò per vari anni in vasi aperti, senza alterarsi. Non si conosce per anco la cagione di queste differenze. Si ottiene anche del sottossido nella ripristinazione dell'arsenico; perciocchè, il primo che si sublima è un sottossido, i cui strati sottilissimi, veduti a luce trasmessa, hanno un colore brunastro. Riscaldando un sottossido, si decompone; si sublima prima l'acido arsenioso, poi l'arsenico. Trattato con un acido, prova il medesimo cangiamento; l'acido discioglie l'acido arsenioso, e lascia l'arsenico metallico. La composizione del sottossido arsenico non è ancora conosciuta.

2.° *Acido arsenioso.* Si conosce generalmente sotto il nome d'*arsenico bianco.* È rarissimo in natura, ma assai comune in commercio, e si ottiene, nella preparazione del safra o *smalto*, dalle miniere di cobalto arsenifero. L'acido arsenioso formasi nell'arrostimento di queste miniere, e svolgesi col fumo per condensarsi in grandi serbatoi, de'quali ricuopre le interne pareti. Dopo averlo raccolto si purifica colla sublimazione in vasi di ferro, e si rompe in pezzi per metterlo in commercio. È d'un bianco di latte, vetroso nella sua spezzatura, d' un sapor aspro, un poco acre, con un disgustoso

sapore dolciastro. Allo stato di vapore, non ha nessun odore determinato; l'odore di aglio appartiene soltanto all'arsenico metallico, e si sviluppa facilmente, aggiungendo all' acido qualche corpo combustibile. Esposto in vasi ermeticamente chiusi, all' azione di un' alta temperatura, che non arrivi peraltro al rovente, si fonde e si converte in un vetro trasparente, del peso specifico 3,699, che non cangia all'aria secca, ma ritorna poco a poco bianco ed opaco all'aria umida. Riscaldato all' aria libera fino al rosso nascente, si ammollisce e comincia a volatilizzarsi; prolungando l'azione del calore, si sublima sotto forma di polvere bianca, che acquista una testura vetrosa, quando si ammollisce per effetto di un calore moderato.

Allorchè si sottomette l'acido arsenioso ad una lenta sublimazione, in vasi spaziosi, si condensa sempre sotto forma di cristalli, che sono ottaedri regolari. Allora non si fonde, nè si rammollisce prima di sublimarsi. L' acqua non lo discioglie che lentamente e difficilmente. Si è molto disputato sul grado della sua solubilità, perchè è impossibile saturarne l'acqua coll' ebollizione; vale a dire, una soluzione di acido arsenioso può essere evaporata considerabilmente, senza lasciar deporre acido. Allorchè questo comincia a cristallizzare, la soluzione ne contiene da $\frac{1}{12}$ ad $\frac{1}{13}$ del suo peso. Bucholz ha trovato che una parte di acido arsenioso ne satura $12\frac{1}{7}$ di acqua a + 100 gradi, 22 a + 60 gradi, 50 a + 18 gradi, e 66,6 a + 10 gradi. Fischer pretende che, quando anche si prenda meno acido che l'acqua non può disciorne, la porzione impiegata non venga giammai completamente disciolta. Versando 80 parti di acqua sopra una di acido arsenioso, il liquore non riceve più di $\frac{1}{90}$ del suo peso di acido, alla temperatura ordinaria dell' atmosfera; versandone 160, ne discioglie, secondo lui, $\frac{1}{180}$; con 240, $\frac{1}{280}$; con 1000, $\frac{1}{1200}$, ecc. Allorchè la dissoluzione cristallizza, l' acido prende la forma di ottaedri regolari che non contengono nulla di acqua.

L' acido arsenioso del commercio trovasi in pezzi vetrosi, il

cui interno è tuttavia perfettamente trasparente, mentre l'esterno divenne di un bianco latteo ed opaco. Subito dopo la sublimazione, tutta la massa è trasparente; ma poco a poco s'imbianca dal di fuori al di dentro. Non si sa con certezza a che debbasi attribuire questo cangiamento. Dietro l'esperienze di Krüger, la tinta lattea deriverebbe dall'acqua che attrae a poco a poco dall'aria; ma il suo peso n'è sì poco aumentato che non può ammettersi questa spiegazione. Secondo Guibourt, la differenza dipende da un'altra causa. Dietro il suo pesato, l'acido arsenioso vetroso ha una densità di 3,7385. Il peso specifico di 3,699, citato superiormente, non appartiene che all'acido divenuto bianco. Quest'ultimo è molto più solubile nell'acqua che il primo. Cento parti di acqua disciolgono, alla temperatura dell'aria, 0,96 di acido vetroso e 1,25 di acido bianco. Cento parti di acqua bollente ne disciolgono 9,68 di quello e 11,47 di questo; e quando la temperatura dei liquori si è abbassata fino a + 15 gradi, il liquore caricato d'acido vetroso ne ritiene 1,78; e quello carico di acido latteo, 2,9. La soluzione dell'acido vetroso arrossa la carta di tornasole; quella dell'acido bianco sembra piuttosto dotata d'una reazione alcalina. Se si versa l'ammoniaca caustica sull'acido vetroso in polvere, si riscalda un poco; ma l'acqua discioglie poi tutta l'ammoniaca sì completamente che la potassa, messa a contatto con quest'acido, non isvolge alcuna traccia d'ammoniaca; la polvere lavata possede allora tutte le proprietà dell'acido latteo. Questo fenomeno sembra avere qualche analogia colle varietà che presenta l'acido fosforico, secondo che venne recentemente calcinato, o si conservò qualche tempo in istato di dissoluzione. E' presumibile che si scopriranno differenze analoghe nell'acido arsenico. Noi vedremo che l'acido titanico e l'ossido stagnico ne offrono di somiglianti e molto più sensibili ancora.

L'acido arsenioso è formato di 100 parti di arsenico e di 31,907 di ossigeno; contiene, in conseguenza, 24,19 per 100 di os-

sigeno; il che sembra equivalere a due volumi di arsenico gasoso e tre volumi di gas ossigeno. La sua capacità di saturazione è uguale ai due terzi della quantità di ossigeno che contiene, cioè a dire di 16,12. In molti casi, dà anche origine ad alcuni sali, nei quali la sua capacità di saturazione è uguale al terzo dell' ossigeno ch' esso contiene, cioè 8,06, e questi sali non sono punto acidi; tuttavia bisogna considerarli come corrispondenti ai sali acidi.

Diversi acidi disciolgono l'acido arsenioso, senza che le combinazioni sieno dotate delle proprietà caratteristiche dei sali. E debbo dire, a questa occasione, che la più parte delle combinazioni cristalline descritte, non erano altro che acido arsenioso, mescolato con piccola quantità dell'acido del liquido, che tenevagli ambedue in dissoluzione. Stillando l'acetato potassico secco con parti uguali di acido arsenioso, si ottiene una combinazione di acido acetico anidro e di acido arsenioso, che ha un odore fetido insopportabile ed attrae l'umidità dell'aria si avidamente, che si riscalda e finisce coll' infiammarsi, bruciando con fiamma rossa e diffondendo vapori di acido arsenioso.

L'acido arsenioso è sovente impiegato in differenti arti, specialmente nella tintura, nelle manifatture di tele dipinte e nella fabbricazione del vetro, al quale si aggiunge, per trasformare in ossido ferrico, il ferro contenuto nei materiali del vetro, i quali vengono meno coloriti da quest'ossido che dall' ossido ferroso. Serve anche in medicina, e adoprasi nella preparazione del verde di Scheele e dell'orpimento. Il commercio dell'acido arsenioso è sempre sottomesso ad una sorveglianza severa, e viene permesso l'acquisto solo a chi offre prove legali che l'arsenico gli sia indispensabile per l' esercizio della sua arte. Ad eccezione di questi casi, il compratore, il venditore sono sottomessi ad una responsabilità severissima.

3.° *Acido arsenico.* Venne scoperto da Scheele. Si ottiene facendo bollire otto parti di acido arsenioso con due di acido idroclorico concentrato della densità 1,2, cui si aggiungano poco a

poco 24 parti di acido nitrico della densità 1,25. Si distilla il miscuglio, in vasi di vetro, finchè abbia acquistato la consistenza di sciroppo. Si versa poi l'acido in un crogiuolo di platino, e si espone ad un calore vicino al calore rovente, al quale si mantiene per molto tempo, onde scacciare tutto l'acido nitrico. L'acido arsenico, preparato con questo mezzo, è di un bianco di latte ed affatto privo di acqua. Esso possede la proprietà dell'acido fosforico, di non disciorsi che in parte quando vi si versi l'acqua sopra di esso, e lasciare una polvere bianca, che termina coll'essere totalmente disciolta per l'azione prolungata dell'acqua, specialmente se spesso si mesce il liquore. Al calore rovente una parte dell'acido si decompone, e si ottiene una massa fusa, composta di acido arsenico e di acido arsenioso; che, trattata coll'acqua, lascia questo ultimo indisciolto. A temperatura ancor più elevata, si trasforma totalmente in ossigeno e in acido arsenioso, che si volatilizzano ambidue.

L'acido arsenico è ridotto coll'evaporazione allo stato di massa sciropposa, che diviene opaca e simile ad un sale, scacciandone tutta l'acqua. Quando l'acido anidro attrae poco a poco l'umidità atmosferica, forma, secondo Mitscherlich, ad un certo momento, alcuni grossi cristalli più deliquescenti che il cloruro calcico. Evaporando una soluzione di acido arsenico, finchè, a + 120 gradi, essa cominci ad offrire una deposizione solida, si ottiene, secondo Vogel, un liquido un poco denso, della densità 2,55 che contiene 0,71 di acido, e che si può raffreddare fino a — 26 gradi senza che si formi deposizione. Esso attrae l'umidità dell'aria finchè la sua densità siasi alleggerita fino ad 1,935.

L'acido arsenico è un acido possente, che scaccia, mediante il calore, tutti gli acidi volatili dalle loro combinazioni. E' formato di 65,28 parti di arsenico e di 34,72 di ossigeno; oppure 100 parti di arsenico si combinano, per produrlo, con 53,187 di ossigeno: il che forma esattamente, come nell'acido fosforico, 2 volumi di ra-

dicale e 5 di ossigeno. La sua capacità di saturazione è uguale ai due quinti della quantità di ossigeno che contiene, ossia di 13,888. L'ossigeno dell'acido arsenioso sta a quello dell' acido arsenico :: 3:5; ugualmente com'è nel fosforo.

Mitscherlich fece vedere che l' acido fosforico e l' acido arsenico hanno gli stessi rapporti dell' acido solforico e dell' acido selenico. Saturati delle stesse basi, alcuni forniscono sali che cristallizzano ugualmente, ossia sono isomorfi; fu precisamente la maniera con cui questi due acidi si comportano, che condusse Mitscherlich alla dottrina, tanto importante alla teorica chimica, dell'isomorfismo dei corpi di composizione analoga.

Arseniuri d' idrogeno. L'arsenico si combina coll' idrogeno in due proporzioni.

1.° *Arseniuro d' idrogeno solido.* Ottiensi adoprando, per la decomposizione dell'acqua col mezzo dell' elettricità, l'arsenico come conduttore negativo. L'idrogeno dell' acqua, in vece di svolgersi, si combina coll'arsenico, e la combinazione si distacca dal metallo in fiocchi castagnini. Questo composto può essere raccolto e disseccato, senza provare alterazione. Si può riscaldarlo nel gas nitrogeno fino al rosso bruno, senza che venga alterato. Quando si riscalda nel gas ossigeno, s' infiamma, brucia e produce acqua ed acido arsenioso.

2.° *Arseniuro triidico* (*gas idrogeno arseniato*). E' stato scoperto da Scheele. Per prepararlo, si mesce lo stagno o lo zinco coll' arsenico in polvere fina, e si fa disciogliere il miscuglio nell' acido idroclorico concentrato. Thenard prescrive far fondere insieme tre parti di stagno ed una di arsenico, mescere questo miscuglio coll' arsenico in polvere, aggiungere al miscuglio acido idroclorico concentrato, e riscaldarlo in un apparato conveniente. Serullas indica, come il mezzo più facile per ottenere questo gas, di mescere due parti di solfuro antimonico con due parti di surtrato potassico e una parte di acido arsenioso, e tenere

il miscuglio per due ore al calore rosso di ciliegia, in un crogiuolo coperto. Si ottiene un regolo metallico, che possede la proprietà di svolgere un gas arseniuro triidico, quando vi si versa sopra dell'acqua; dietro ciò non bisogna toccarlo colle mani bagnate. Lo si conserva in fiaschi asciuti. Per avere, col mezzo di questa lega, un gas arseniuro triidico perfettamente puro, basta introdurne un poco sotto una campana di vetro rovesciata, e piena di acqua recentemente bollita; il gas si forma poco a poco e si raccoglie nella campana. Erasi preteso che l'arsenico potesse essere combinato in questo gas con quantità differenti d'idrogeno; ma tale asserzione è erronea, e proviene da ciò, che avendosi aggiunte proporzioni variabili di arsenico, eransi ottenute quantità differenti di gas arseniuro triidico, mescolato con gas idrogeno puro; quest'ultimo gas deve formarsi tutte le volte che la porzione di arsenico non basta a saturare l'idrogeno reso libero.

Il gas arseniuro triidico è permanente alla temperatura ordinaria dell'atmosfera; ma esposto ad un freddo di — 40 gradi, condensasi in un liquido limpido, rassomigliante all'etere, che riprende la forma gasosa pochi gradi al disopra. Conservato in vasi asciutti e ben chiusi, questo gas non si altera minimamente. Ha un odore fetido e disaggradevolissimo, che non rassomiglia punto a quello dell'arsenio. Il suo peso specifico, allo stato di perfetta purezza, è di 2,695, dietro Dumas. Quale si ottiene dalla dissoluzione dello stagno arsenifero è di circa 0,5. Uccide gli animali anche quando entra per meno di $\frac{1}{10}$ nell'aria ch'essi respirarono. Quelli che fecero esperienze su questo gas, e ne hanno respirato piccole quantità, delle quali è sovente impossibile impedire l'uscita dagli apparati, vennero oppressi da ansietà, vertigini, nausee, vomiti e constipazione la più ostinata, contro i quali accidenti adropansi, come lenitivi, il the caldo e l'acqua carica di solfido idrico. Il gas arseniuro triidico non possede le proprietà di un acido, non arrossa la carta di tornasole, nè altera alcuno dei reagenti ordinari tratti dal regno vegetale. Sembra che non

abbia affinità per gli alcali e per le terre, nè viene assorbito dalle loro dissoluzioni nell'acqua. L'acqua, priva di aria, non se ne carica; ma quando lo si conserva sull' acqua che contiene dell'aria, la maggior parte dell'arsenico si depone poco a poco allo stato metallico o sotto la forma di arseniuro d'idrogeno bruno; di maniera che resta libero alla fine tutto il gas idrogeno, ch'era unito col gas arseniuro triidico. Mescolato col gas ossigeno o coll'aria atmosferica, può essere infiammato tanto dalla scintilla elettrica, che da un corpo acceso, e brucia con detonazione. Se si aggiunge troppo poco ossigeno, il solo idrogeno brucia, e l'arsenico si precipita allo stato metallico. Allorchè si mesce una parte di gas arseniuro triidico con cinque di gas ossigeno, o con quattro a sei di aria atmosferica, e si tenti d' infiammare il miscuglio, non ci ha alcuna combustione. Dietro Stromeyer, 100 pollici cubici di gas arseniuro triidico ne esigono 61 $\frac{1}{7}$ di gas ossigeno, per convertirsi interamente in acido arsenioso ed in acqua. Thenard prescrive al contrario impiegare due volte più ossigeno che di gas, acciocchè la combustione sia completa. Le esperienze fatte da Stromeyer e da Tromsdorff per conoscere la composizione, riguardo alle quantità, del gas arseniuro triidico, non sono abbastanza esatte per determinarla in parti centesimali. Dietro i dati di Stromeyer, che meritano maggiore fiducia che quelli di Tromsdorff, esso è formato di 89,76 parti di metallo e 10,24 di gas idrogeno. Thenard e Gay-Lussac trovarono che questo gas contiene una tale quantità d' idrogeno, che quando l'arsenico viene assorbito da altri metalli, il volume dell'idrogeno puro che resta è uguale ad 1,4 di quello del gas arseniuro triidico. Dietro le ricerche di Dumas, questo gas contiene una volta e mezzo il suo volume di gas idrogeno esattamente: col qual dato si può calcolare la sua composizione dietro la sua densità. Deve contenere in 100 parti, 1,95 d' idrogeno e 98,05 di arsenico, il che corrisponde ad un volume di arsenico gasiforme, e tre volumi di gas idrogeno condensati in due volumi. Da ciò si vede che Stromeyer ha esaminato un gas che conteneva molto idrogeno.

Facendo riscaldare in questo gas, il solfo, lo stagno, il potassio, il sodio ec., si combinano coll' arsenico, ed il gas idrogeno resta puro. Dietro Gay-Lussac, una temperatura poco elevata, per esempio, il semplice calore d'una lampada a spirito di vino, basta per separare l'arsenico dall' idrogeno, e Stromeyer ha trovato, che il gas contiene sempre più arsenico quando si sviluppò senza il soccorso del calore esterno, che quando venne riscaldato il miscuglio. Facendo arrivare, sul mercurio, il gas cloro in una campana ripiena di gas arseniuro triidico, ciascuna bolla di gas, che entra nella campana, s'infiamma, formasi alquanto acido idroclorico, e vedesi comparire un fumo bruno, che è un arseniuro d' idrogeno solido.

Questo gas non viene alterato nè dall'infusione di noce di galla, nè dal gas solfido idrico, nè dai solfuri alcalini. Ma è decomposto, dietro l'esperienze di Stromeyer, dall' acido nitrico, dall'acqua regia, dal cloro in dissoluzione e dall'acido solforico bollente; i prodotti della decomposizione variano, secondo la natura dei reagenti impiegati, secondo la proporzione dei principii ossidanti; e consistono in acqua, in arsenico, in acidi arsenioso od arsenico. Non è alterato dagli acidi idroclorico, fosforico, acetico, ec. Ripristina tutti i sali e tutti gli ossidi metallici che non hanno una forte affinità per l'ossigeno, e l'arsenico si separa, sia allo stato metallico, sia allo stato di arseniuro d'idrogeno bruno o di acido arsénioso; in questi casi, rimane un volume di gas idrogeno puro uguale a quello del gas impiegato. Ma questi risultamenti sono in contraddizione con quelli di Gay-Lussac e Thenard, ed esigono in conseguenza nuovo esame. Fra i sali metallici che decompongono questo gas, il cloruro mercurico (sublimato corrosivo) si fa distinguere; imperciocchè si può, col mezzo di questo sale, scoprire il gas arseniuro triidico anche quando non entra che per $\frac{1}{10000}$ in un miscuglio di gas. Quando si mette questo cloro a contatto col gas, si separa una pellicola d'acido arsenioso, mescolato con cloruro mercurioso. Questa pellicola si copre in seguito d'uno strato metallico, che è composto di mercurio ed arsenico, e che poco a poco prende un

colore più carico. Cessata la reazione fra il gas ed il liquore, rimane alquanto gas idrogeno puro; e l' arsenico trovasi allo stato di acido arsenioso nella dissoluzione, quando la quantità di sale mercurico fu sufficiente; nel caso contrario, la decomposizione del gas è incompleta, e agitandoli allora insieme, si ottiene un amalgama di arsenico. Gli stessi fenomeni di decomposizione si producono allorchè si fa passar questo gas, sotto forma di bolle, attraverso una soluzione di cloruro; la decomposizione è istantanea quando il liquore è concentrato. I sali rameici vengono ridotti, da questo gas, allo stato di sali rameosi, l' arsenico si separa, in parte, allo stato metallico, e in parte, combinato coll' ossido rameico, allo stato di acido arsenioso.

Il gas arseniuro tridico non viene alterato dall' alcoole nè dall'etere. Gli olii grassi ne condensano una piccola porzione, ed acquistano con ciò un colore più carico e maggior consistenza. Fra gli olii volatili, quello di terebentina esercita particolarmente una forte azione sovr'esso: l'olio diviene denso e latticinoso; arrossa la carta di tornasole, e lascia deporre una moltitudine di piccoli cristalli bianchi, che, quando si bruciano sui carboni ardenti, esalano nel tempo stesso l'odore dell' arsenico e quello della terebentina.

Solfuri di arsenico. L'arsenico può, come il selenio ed il fosforo, esser fuso in tutte le proporzioni col solfo. Questo ultimo diviene più carico di colore, e resta lungamente molle, dopo il raffreddamento; fornisce colla triturazione una polvere di un giallo più carico di quello del solfo, il cui colore è tanto più bello che contiene più arsenico. Quando si distilla un simile miscuglio, passa dapprima del solfo, poi il prodotto della distillazione diviene di più in più abbondante di arsenico. Ciò non prova che il solfo e l' arsenico non si combinino in proporzioni fisse; ma soltanto che tutte le combinazioni definite fra questi due corpi vengono disciolte dal solfuro fuso. Noi conosciamo cinque combinazioni definite di solfo e di arsenico.

1.° *Sottosolfuro di arsenico.* Si ottiene facendo digerire il solfido iperarsenioso (*realgar*) con una soluzione di potassa caustica;

il solfido è convertito in una polvere nera, tracnte un poco al bruno, che, dopo essere stata lavata e diseccata, ha qualche rassomiglianza col surossido piombico color di pulce. Riscaldato in un apparato distillatorio, si decompone, si sublima prima del solfuro di arsenico, poi dell'arsenico metallico.

2.° *Solfido iperarsenioso.* Si ottiene mescendo il solfo con un eccesso di arsenico o di acido arsenioso, e facendo fondere il miscuglio. Il solfo e l'arsenico essendo puri, si ottiene una massa fusa, trasparente, d'un bel rosso rubino (rubino arsenicale) dopo il raffreddamento. Si può distillarla senza che ne venga alterata. Questo composto s'incontra, sotto forma cristallina, nel regno minerale e chiamasi in mineralogia *realgar*. Contiene 29,97 per 100 di solfo: vale a dire 100 parti di arsenico si combinano con 42,85 di solfo; per produrlo; il che equivale ad uguali volumi dell'uno e dell'altro. Il realgar serve alla preparazione del così detto fuoco indiano bianco, che ottiensi mescendo esattamente, e infiammando 24 parti di nitro, 7 di fiori di solfo e 6 di realgar. Il fuoco prodotto da questo miscuglio è affatto scolorito. Una scatola di 10 pollici di diametro che ne era riempita, alla quale si diede fuoco sulla spiaggia del mare, produsse una luce che potevasi scorgere a 40 leghe marine dalla costa. Adoprasi talvolta al teatro per produrre fuochi d'uno splendore straordinario.

3.° *Solfido arsenioso* (*orpimento*). Si ottiene precipitando, col gas solfido idrico, una soluzione di acido arsenioso nell'acido idroclorico. Il precipitato è di un bel giallo citrino, insolubile negli acidi: ma l'acido nitrico e l'acqua regia lo decompongono. Riscaldato in vasi chiusi, comincia a fondersi, poi si sublima; riscaldato in vasi aperti, brucia con debole fiamma azzurra chiara, spargendo un fumo bianco e l'odore dell'acido solforoso. Esposto in un matraccio, all'azione del calore, si sublima un poco d'acido arsenioso, formato a scapito dell'aria contenuta nel vase.

Questo solfido s'incontra in natura, cristallizzato in masse com-

poste di lamine gialle, brillanti e flessibili; esso è talvolta mescolato con piccole porzioni del precedente. Contiene 39,10 per 100 di solfo. Cento parti di arsenico prendono, per produrlo, una volta e mezzo altrettanto solfo che il precedente, cioè a dire 64,27, dal che segue ch'esso corrisponde all'acido arsenioso.

4.° *Solfido arsenico.* Si prepara precipitando una soluzione, alquanto concentrata, di acido arsenico col gas solfido idrico; o decomponendo con questo una soluzione concentrata di arseniato potassico, e precipitando il solfosale coll'acido idroclorico. Si ottiene un precipitato sì rassomigliante al solfido precedente, che non si saprebbe distinguerlo al semplice aspetto, se non lo manifestasse la sua tinta alquanto più chiara. È molto meno fusibile che il solfo, e conserva, dopo la fusione, un colore più carico, rossastro. Si sublima, senza alterazione, in una massa spessa, poco scorrevole, di color rosso tirante al bruno, che non ha niente di cristallino, e che, dopo il raffreddamento, è trasparente e d'una debole tinta gialla rossastra. Facendolo bollire coll'alcoole prima di fonderlo, questo gli toglie parte del solfo, che cristallizza col raffreddamento, e il solfido prende un colore più carico. Posto, ancor umido, sulla carta di tornasole, inumidita al vapore dell'acqua bollente, la arrossa; allorchè si fa bollire colla tintura di tornasole, questa diviene rossa, ma riprende quasi sempre il suo colore azzurro col raffreddamento. Gli idrati alcalini, l'ammoniaca concentrata (quella ch' è diluita lascia un residuo di solfo), e gli idrati delle terre alcaline lo disciolgono; esso svolge con effervescenza il solfido idrico dai solfoidrati, e quando si fa bollire coi carbonati e i bicarbonati, ne scaccia l'acido carbonico tanto più facilmente che il liquore è più concentrato. Esso è composto di 48,31 parti di arsenico e di 51,69 di solfo, o 100 parti di metallo ne contiene 106,91 di solfo, il che equivale a due volumi di arsenico e cinque di solfo.

I tre solfidi d'arsenico formano alcuni solfosali coi solfuri elettropositivi.

5.° *Persolfuro di arsenico.* Si ottiene un grado ancor più elevato di solforazione dell'arsenico, precipitando coll'alcoole una soluzione neutra di solfoarseniato potassico o sodico, feltrando il liquore spiritoso, e facendo distillare la metà o i due terzi al più dell'alcoole. Il liquore fornisce, con un lento raffreddamento, alcuni gruppi di pagliette cristalline, gialle e brillanti, che ne lo riempiono sovente per intero, benchè la loro quantità in peso sia pochissimo considerabile. Queste pagliette contengono sempre piccole porzioni di solfuro potassico o sodico. Esse si fondono quasi tanto facilmente che il solfo. Il rimanente del liquore lascia sovente deporre, per effetto d'una lenta evaporazione, un corpo, ad un grado inferiore di solforazione dell'arsenico, il cui colore è rosso.

Nel solfido iperarsenioso, nel solfido arsenioso e nel solfido arsenico, le quantità di solfo sono fra esse come i numeri 2, 3 e 5. Ma, nel sottosolfuro e nel persolfuro, le proporzioni di solfo non sono in un rapporto sì semplice. Il sottosolfuro si compone di 96,56 parti di arsenico e 3,44 di solfo, e il persolfuro è formato di 20,61 parti di arsenico e 79,39 di solfo. Questa proporzione è tale, che l'arsenico contiene nel primo $\frac{1}{1\frac{1}{2}}$ dello solfo, che fa parte del solfido iperarsenioso (realgar) e, nell'ultimo, 9 volte altrettanto; oppure il persolfuro contiene 108 volte altrettanto solfo che il sottosolfuro.

Fosfuro di arsenico. Quando si fa fondere un miscuglio di parti uguali di fosforo e di arsenico in una storta di vetro o sott'acqua, i due corpi si combinano facilmente, ne risulta un composto nero, brillante e assai fragile, che devesi conservare sott'acqua.

Cloruro di arsenico. Stillando un miscuglio di arsenico e di cloruro mercurioso, si ottiene un sublimato bruno carico, i cui strati sottili, veduti attraverso la luce, sembrano bruni o rossi; rimane nella storta un amalgama di arsenico. Il sublimato è composto di cloruro mercurioso e di cloruro di arsenico. Esso è insolubile nell'acqua. La potassa caustica ne estrae parte dell'acido arsenioso, e formasi un cloruro potassico e un amalgama di arsenico. Dietro ciò,

contiene una porzione di cloro minore di quella che corrisponderebbe all'ossigeno dell'acido arsenioso.

Clorido arsenioso. Allorchè si sottomette alla distillazione il miscuglio d'una parte di arsenico e sei parti di cloruro mercurico o sublimato corrosivo, passa nel recipiente un liquido denso, fumante, scolorito, ch'è volatilissimo, e non si solidifica a — 29 gradi. Questo clorido corrisponde, nella sua composizione, all'acido arsenioso. L'acqua lo decompone in acido arsenioso e in acido idroclorico. Discioglie, mediante il calore, lo solfo ed il fosforo, che si separano tuttavia col raffreddamento del liquore. Assorbe sino a dieci volte il suo volume di gas ossiclorido, carbonico, che riprende lo stato di gas, allorchè si aggiunge acqua al liquido. Si combina all'olio di terebentina, di ulive ed alla colofonia.

S'ignora se esista un clorido proporzionale all'acido arsenico.

Bromido arsenioso. Mettendo l'arsenico a contatto col bromo, i due corpi si uniscono, dietro l'esperienze di Serullas, con isviluppo di luce. Si aggiunge poco a poco l'arsenico in polvere al bromo, e, quando una nuova dose di arsenico non produce più deflagrazione, si distilla la massa. Il bromido passa sotto forma di un liquido scolorito leggiermente giallastro, e cristallizza nel recipiente. Esso è solido al di sotto di + 20 gradi, si liquefà fra + 20 e + 25 gradi. A + 220 entra in ebollizione. Col raffreddamento il suo vapore cristallizza in lunghi prismi. Diffonde pochissimi vapori all'aria, di cui attrae l'umidità. Grande quantità di acqua lo trasforma in acido arsenioso, che si depone, e in acido idrobromico, che resta in dissoluzione.

Iodido arsenioso. Per ottenere questo composto, si fanno digerire, secondo Plisson, tre parti di arsenico in polvere fina, con dieci di iodo e 100 di acqua, finchè si manifesta un odore di iodo. Il liquor chiaro e decantato si sottomette all'evaporazione; ad un certo grado di concentrazione, si ottengono cristalli rossi di iodido arsenioso. Per averlo allo stato anidro, bisogna evaporarne sino

a secchezza, e riscaldare la massa salina al punto di fonderla. Dopo il raffreddamento essa è di un rosso di mattone, e di spezzatura cristallina. Si può sublimarla in gran parte, senza che si decomponga. L' iodido arsenioso si combina con una nuova quantità di iodo, in proporzione non ancor conosciuta. Molta acqua lo discioglie senza residuo; ma quando si fa digerire con poca acqua esso è decomposto. Si forma allora dell' acido idroiodico, che resta disciolto, e alcune scaglie bianche cristalline, composte di acqua, di acido e di iodido arsenioso, in proporzioni, secondo Plisson, variabili. Questa combinazione diviene gialla, e perde la sua acqua quando si espone, a dolce calore, ad una temperatura più elevata; si sublima prima dell' iodido arsenioso, poi dell' acido arsenioso.

Fluorido arsenioso. Si ottiene colla distillazione di un miscuglio di spatofluore, di acido arsenioso e di acido solforico; passa un liquido fumante, scolorito, cui l' acqua trasforma in acido idrofluoarsenioso ed in acido arsenioso. Il vetro lo decompone totalmente, svolgesi alquanto gas fluorido silicico, e resta dell' acido arsenioso. Il suo peso specifico è di 2,73, secondo Unwerdorben, che il primo ha studiato questa combinazione.

Seleniuro di arsenico. Si ottiene disciogliendo l' arsenico nel selenio mentre si fonde. La combinazione è nera, fusibilissima, meno volatile dei suoi componenti, per guisa che l'eccesso dell' uno o dell' altro può esserne separato colla sublimazione. Entra in ebollizione al calore rovente, ed offre un sublimato, che sembra essere un perseleniuro di arsenico; continuando a tenere il residuo esposto ad un leggiero calore rovente, si fonde senza bollire, e finisce col distillare esso medesimo sotto forma di goccie, quando s' innalza il calore fino al rosso-bianco. Dopo il raffreddamento è nero, traente al bruno, d' una superficie specchiante e di spezzatura vetrosa brillante.

Arseniuri metallici. L' arsenico si combina facilmente coi me-

talli, rende fragili quelli che sono malleabili, e più fusibili quelli che lo sono poco.

Arseniuri di potassio e di sodio. L' arsenico si unisce facilmente col potassico e col sodio. La combinazione si opera con isviluppo di molto calore. L' arseniuro che ne risulta, è decomposto dall' acqua; il potassio o il sodio passano allo stato di ossidi, si svolge dell' idrogeno, e l' arsenico si trasforma in arseniuro d' idrogeno bruno, che si separa sotto forma di fiocchi.

L' arsenico sembra decomporre le basi salificabili forti. Quando si fa bollire l' arsenico con una soluzione concentrata di potassa, il metallo si acidifica allorchè il liquore giunse ad un certo grado di concentrazione, e si svolge gas idrogeno. Facendo fondere in una storta l' arsenico in polvere fina coll' idrato potassico, svolgesi da principio un poco di gas idrogeno, la massa si gonfia, diviene bruna esternamente, ove il calore esercitò maggiore azione, e nera internamente. E' per altro probabile che questa massa non sia una combinazione di arsenico e di potassa; ma un miscuglio di arseniato potassico e di arseniuro d' idrogeno bruno. Se la si ritrae e si umetta coll' acqua, si stempera, e svolge per alcuni istanti gas arseniuro triidrico; la massa si compone allora di un miscuglio di potassa, di arseniato potassico e di arsenico. Questi fenomeni vennero osservati, per la prima volta, da Gehlen, che, esposto allo sviluppo inatteso di questo gas, fu vittima di questa sperienza, e morì dopo otto giorni di orribili pene. Le sperienze di Gay-Lussac confermarono i risultamenti ottenuti da Gehlen. Egli pensa che, se non si ottiene gas arseniuro triidrico per l'azione dell'arsenico sull'alcali, ciò dipende perchè la temperatura è tanto accresciuta che il gas è decomposto. Gay-Lussac osservò che facendo passare i vapori di arsenico sulla barite caustica riscaldata e rovente, il metallo si combina colla terra; ma la combinazione umettata non isvolge punto di gas arseniuro triidrico.

Non si è peranco esaminata la maniera con cui l' arsenico si comporti colle altre basi. Calcinato coi carbonati alcalini, non ne scaccia l' acido carbonico,

Arseniuro di alluminio. Si ottiene questo composto, riscaldando fino al rosso un miscuglio dei due metalli. Essi combinansi con isviluppo di luce, e formasi una massa polverosa d'un grigio carico, che prende uno splendore metallico grigio collo strofinio. All' aria esala un debole odore di gas arseniuro triidrico; svolge lentamente il medesimo gas quando si mette nell' acqua fredda, e rapidissimamente nell' acqua calda.

Arseniuro di glicio. Formasi con produzione di luce, quando si riscaldano i due metalli. E' una polvere grigia che, messa a contatto coll' acqua, svolge arseniuro triidrico.

Facendo bollire l'arsenico cogli *oli grassi*, si ottiene una massa carica, simile ad un empiastro, che diffonde un odore disaggradevolissimo.

L' arsenico agisce come veleno sui vegetali e sugli animali, senza eccezione. L' arsenico e dopo di lui l' acido arsenioso, sono le combinazioni più venefiche di questo metallo. I sali e i solfuri lo sono ad un grado minore. Una cognizione utile a tutti è quella dei fenomeni che possono far nascere il sospetto di avvelenamento con questo pericoloso metallo, e dei mezzi che convengono come antidoto. I sintòmi cagionati da una dose pericolosa di arsenico cominciano circa un quarto d' ora dopo che il veleno venne ingoiato. Il malato prova da prima dolori allo stomaco, accompagnati da ansietà, poi un calore bruciante allo stomaco e negl' intestini, con una sete pressochè inestinguibile; più tardi soppravvengono l'uno dopo l'altro vomiti, coliche spaventevoli, talvolta una violente diarrea, nella quale l'intestino retto perde l' interna tonaca e si esulcera; indi sudori freddi, sincopi, spasimi crudeli nelle braccia e nelle gambe, la perdita del sentimento, convulsioni e finalmente la morte. Questo stato terribile può prolungarsi da cinque a dieci ore e sovente di più. Il cadavere molto si gonfia, e se l'individuo era pletorico, e la stagione calda, passa prontamente alla putrefazione fetida, nella quale l'arsenico non ha però alcuna parte diretta. All' apertura di esso trovasi la membrana interna dello stomaco infiammata, qua e là corrosa e distrutta; nondimeno non è senza esempio

che avvelenamenti di arsenico sieno avvenuti senza apparenti sintomi infiammatorj. I vasi del cervello trovansi ingorgati di sangue, e non è raro trovarne qualcuno lacerato; di maniera che vi si osservano gli stessi fenomeni come nell' apoplessia, benchè ad un maggior grado. Siccome esige la legge che l' uccisore perisca, è necessario che tutti i sintomi che annunziano l' avvelenamento vengano confermati dalla presenza reale del veleno nella materia contenuta nello stomaco e negli intestini, o nelle materie vomitate dall' ammalato. Si esamina dunque primieramente se v' ha acido arsenioso solido, il quale si scopre sovente sotto forma di grani bianchi. Per assicurarsi se trovansi nella materia contenuta nello stomaco e negl' intestini simili grani, si mette nell' acqua tutto ciò che vi aveva e si diluisce; i grani di arsenico cadono i primi al fondo, e possono esser raccolti. Si esamina pure la membrana interna dello stomaco, particolarmente i punti i più infiammati, affine di sapere se vi si trovano grani d' acido arsenioso aderenti. Per assicurarsi che questi grani sono realmente acido arsenioso, nessuno sperimento conduce a risultamenti più certi, nè si eseguisce più facilmente che la loro ripristinazione allo stato metallico. Si prende un tubo barometrico, e si allunga alla lampana in un tubo più ristretto, del diametro d' un grosso ago da cucire: si chiude l' estremità del tubo ristretto ad alcuni pollici di distanza dal punto onde venne allungato. S' introduce un grano della materia sospetta

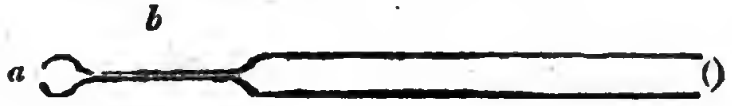
nell'estremità chiusa *a*, poi si versa fino in *b* della polvere di carbone, fattala roventare poco prima, alla fiamma del cannello, per iscacciarne tutta l' umidità. È anche meglio lasciar cadere uno o due frammenti di carbone nel tubo, poichè la polvere di carbone viene facilmente scacciata dalla corrente di aria, che si produce mentre riscaldasi il tubo. Si tiene il tubo orizzontalmente nella fiamma di una lampana a spirito di

vino, di maniera che il punto *a.* ove trovasi il grano di arsenico, resti fuori della fiamma. Allorchè il carbone posto in *b*, è rovente, si porta il punto *a* nella fiamma; l'acido arsenioso si trasforma in gas, e si ripristina attraversando il carbone rovente. L' arsenico metallico si condensa nel tubo ristretto, nel luogo in cui questo esce dalla fiamma, sotto forma di un anello metallico brillante di color carico, che si può scacciare più lungi e riunire maggiormente riscaldandolo con lentezza, il che lo rende ancor più brillante e più chiaro. Si rompe il tubo nel luogo ove trovasi il metallo, e si riscalda tenendo il naso a qualche distanza da esso; l' odore di arsenico si fa allora sentire in una maniera assai distinta. Questo saggio può farsi sopra dosi piccolissime, chè qualunque granello di acido arsenioso, grande abbastanza per esser tolto dal luogo e introdotto nel tubo, è sufficiente per offrire un risultamento sicuro.

Se l'avvelenamento venne cagionato dall'acido arsenico o dall'acido arsenioso disciolto, o se il veleno trovavasi allo stato di polvere finissima, invano si cercherebbe l' acido solido. Si tagliano allora le membrane dello stomaco, si mettono nel liquore, si fanno bollire con alcune dramme di potassa caustica, per disciogliere tutto l'acido arsenioso. Si feltra la soluzione, si riscalda fino a farla bollire, e, quando bolle, vi si aggiunge poco a poco alquanto acido nitrico, finchè non si depone più nulla, e il liquore sia divenuto fortemente acido, limpido e di un color giallo-chiaro. Si feltra allora bollente, vi si aggiunge carbonato potassico, non per altro fino a saturazione; si fa bollire per iscacciare l'acido carbonico, e vi si versa poi dell'acqua di calce feltrata finchè vedesi formare un precipitato. L' acqua di calce satura prima l' eccesso di acido, e si precipita poi coll'acido arsenioso allo stato di arsenito calcico, coll' acido fosforico e unitamente alle materie animali che eran o disciolte nell'acido nitrico. Se in vece di saturare l' acido coll' acqua di calce, si comincia dall' aggiungere al liquore alquanta ammoniaca caustica finchè divenga alcalino, e vi si versi poi l' acqua di calce, non si ottiene alcun precipitato, perchè i

sali ammonici ritengono l' arsenito calcico in dissoluzione. Il precipitato si raccoglie sopra un feltro, si lava con acqua calda e si dissecca. Lo si mesce con polvere di carbone e colla metà del suo peso di acido borico vetrificato e ridotto in polvere fina, s' introduce in una piccola storta di vetro, o, meglio anche, in un tubo di vetro, chiuso ad un' estremità, ove si riscalda fino al rosso vivo. L' acido arsenioso, se il precipitato ne contiene, trovasi scacciato dall' acido borico e ripristinato dal carbone allo stato di arsenico, che si sublima nel tubo di vetro, a poca distanza dal miscuglio rovente. In questo sito il tubo si copre di una vernice metallica, specchiante; oppure, se la dose dell' arsenico è piccolissima, vi si depone una polvere grigia che, tolta con precauzione e strofinata sopra una carta con un corpo duro, per esempio con un ferro od un vetro, acquista lo splendore metallico. Se si accende la carta e si lascia fumare, si sente l' odore dell' arsenico volatilizzato. Questo metodo venne indicato per la prima volta da Valentino Rose, e si riguarda come il migliore per mostrare la presenza dell' arsenico nei casi di medicina legale. Col metodo di Rose, si ottiene quasi sempre un precipitato coll' acqua di calce, il liquore contenga o no acido arsenioso. Questo precipitato è in tal caso un fosfato calcico, od una combinazione di calce e di materie animali, che, decomponendosi nel tempo della ripristinazione, forniscono prodotti facili a confondersi con una piccola dose di arsenico. Dietro ciò, io trovo più conveniente eseguire l' assaggio come segue. Si fa bollire il contenuto nello stomaco, e le sue membrane tagliate, con potassa caustica, come si è detto superiormente, si soprasatura il liquore coll' acido idroclorico (in vece di acido nitrico), si feltra e vi si fa passare una corrente di gas solfido idrico. Se contiene arsenico, ingiallisce dopo qualche tempo, poi si precipita un solfuro di arsenico allo stato di polvere gialla. Se la quantità di arsenico è piccolissima, il liquore diviene giallo, senza che si formi precipitato; ma evaporandolo, il solfuro di arsenico si depone a misura che l' acido

si concentra coll' evaporazione (1). Si fa passare la soluzione attraverso un piccolissimo feltro, e si lava il solfuro di arsenico. Se la quantità n' è sì piccola che non si possa trarla dal feltro, la si ridiscioglie coll' ammoniaca caustica, la quale poi si evapora in un vetro di orologio; il solfuro rimasto può allora staccarsi dal vetro e raccorsi. Questo si trasforma in acido arsenico; a tale oggetto si versa poco a poco sopra del nitro allo stato di fusione in un tubo di vetro chiuso ad un'estremità. Il solfuro di arsenico si ossida con una leggera effervescenza e senza deflagrazione; allora si discioglie il sale rimasto in alcune goccie o nel meno possibile di acqua, si aggiunge al liquore un eccesso di acqua di calce, e si fa bollire per raccogliere l' arseniato calcico. Si espone questo sale ad un leggero calore rovente, si mesce con carbone recentemente roventato, e s' introduce il miscuglio in un tubo di vetro chiuso ad un capo, e affilato in modo ch' esso arrivi in *a*. Si comincia dal riscaldare dolcemente il tubo, affine di scacciarne tutta l'umidità, che il miscuglio po-



trebbe avere assorbita; poi si espone il fondo di *a* alla fiamma del cannello, finchè il vetro cominci a fondersi. L'arsenico è allora ripristinato e si riunisce nella parte ristretta *b*, ove trovasi ripartito sopra una sì piccola superficie, che le menome quantità possono venire riconosciute. Basta $\frac{1}{10}$ di grano di solfuro d' arsenico per manifestarsi in modo deciso.

Aggiungendo acido borico al miscuglio precedente, la ripristina-

(1) Se il liquore diviene giallo, senza che si deponga solfuro di arsenico, coll'evaporazione, non devesi più riguardare quella colorazione come una prova dell' esistenza dell' arsenico. Il liquore prende quasi sempre questa tinta, quando contiene acido nitrico, che, ridotto allo stato di acido nitroso, tinge in giallo le materie animali disciolte.

zione si effettua ad una temperatura inferiore; ma siccome quest'acido si fonde e si gonfia, ho trovato preferibile il non impiegarlo.

Per abbreviare l'assaggio di cui si tratta, si può mescere intimamente il solfuro di arsenico col carbonato sodico, e riscaldare il miscuglio nella parte larga di un tubo simile a quello che serve alla ripristinazione dell' acido arsenioso (pag. 420).

In tal caso si forma un solfosale. Si fa arrivare del gas idrogeno nel tubo, in maniera ch'entri per l'apertura più larga, ed esca per l'estremità rotta della porzione affilata. Si fa nel tempo stesso fortemente roventare al cannello la parte del tubo ove trovasi il solfo arseniato; l'arsenico si ripristina, e si depone allo stato metallico nella parte affilata. Il solfo arseniato si converte, in tal caso, in solfoidrato; conviene adoprare un leggiero eccesso di alcali.

Liebig ha trovato che il solfuro di arsenico è anche facile a ripristinarsi coll'acido arsenioso, facendolo cadere nel tubo descritto pag. 420, introducendovi sopra un poco di calce carica di carbone, ottenuta con una forte calcinazione rovente, del tartrato calcico in vasi chiusi. Si comincia dal far roventare questa calce, poi vi si fa passare il solfuro d' arsenico sotto forma di vapori. L'azione riunita del solfuro di arsenico e del carbone sulla calce, produce dell' acido carbonico e un solfuro calcico; l' arsenico ripristinato dal calcico si depone nel tubo a qualche distanza dal luogo riscaldato.

Negli assaggi così delicati, nei quali nessuna menoma parte può sottrarsi dall' osservazione, bisogna essere certi che i reagenti impiegati sieno assolutamente privi d' arsenico: può accadere che l' acido idroclorico ne contenga, perchè l' acido solforico viene sovente fabbricato con piriti o con solfo arseniferi, e in tal caso l'arsenico passa coll' acido idroclorico nella preparazione di esso. Perciò bisogna assicurarsi primieramente se l' acido solforico, che adoprasi per isvolgere il gas solfido idrico e l'acido idroclorico, sia scevro di arsenico; a tale effetto vi si fa passare una corrente di gas solfido idrico.

In un avvelenamento coll' acido arsenico, il gas solfido idrico reagisce difficilmente ed incompletamente. Si soprasatura allora il liquore acido col sofoidrato ammonico, si fa riscaldare dolcemente per un' ora, poi si precipita coll' acido idroclorico. Il precipitato, il quale può anche non essere che solfo, si tratta come fu detto. Se non contiene alcun atomo di arsenico, l' acqua di calce non produrrà precipitato.

Esistono anche varii altri metodi per iscoprire la presenza dell' acido arsenioso: il nitrato argentico forma un precipitato giallo coll' acido arsenioso, quando si neutralizza il liquore esattamente coll'ammoniaca. Coll' acido arsenico, il precipitato è bruno. Il solfato rameico produce nel liquore, reso neutro, un precipitato di color verde particolare (verde di Scheele). Ma queste reazioni e varie altre danno risultamenti incerti, quando esistono materie organiche nella soluzione. L'acido fosforico precipita il nitrato argentico in giallo come fa l'acido arsenioso; e le decozioni di cipolla e di caffè non abbrustolito, mescolate colla potassa, producono, coi sali di rame, precipitati verdi somiglianti al verde di Scheele.

La ripristinazione soltanto può essere riguardata come una prova certa, per cui tutte le altre divengono superflue. Allorchè non riesce, il risultamento è sempre dubbioso, anche quando si crede riconoscere l' odore di arsenico riscaldando al cannello sul carbone il precipitato calcareo ottenuto col metodo di Rose; poichè un operatore, poco avvezzo a questa sorta di assaggi, può sovente credere di riconoscere, nell' odore delle materie animali contenute nel precipitato, la esistenza dell' arsenico anche quando non se ne trovi. Io ricorderò, a questo proposito, che nessun medico o chimico non dovrebbe attestare legalmente un assaggio comprovante l' esistenza di un veleno, se non abbia assistito egli stesso alla estrazione della materia, o non siasi operato in presenza di validi testimonii, che abbiano apposto le loro segnature ed i loro sigilli ai vasi contenenti la materia stessa.

Quando si sospetta che un uomo ammalatosi istantaneamente

sia avvelenato, si ricorre a tre mezzi per salvarlo. Si può amministrargli qualche vomitivo, che faccia regurgitare il veleno; o alcuni rimedi neutralizzanti, che sospendano l'azione del veleno o ne leniscano l'effetto; o infine si può amministrargli alcune sostanze inviluppanti che guarentiscano gl' intestini dall'azione del veleno. Nessuno di questi mezzi deve essere trascurato. S'incomincia dagli emetici, per facilitare l'evacuazione col vomito, che lo stesso veleno già produce ordinariamente; si dà grande quantità di acqua tepida, o di latte contenente un poco di alcali, affine di rendere il suo sapore nauseante. L' ipecacuana è preferibile agli altri emetici negli avvelenamenti coll'arsenico; poichè irrita meno lo stomaco. Peraltro, adoprasi sovente il solfato zinchico, a cagione della prontezza della sua azione, onde lasciar meno tempo all' arsenico di agire sulla membrana interna dello stomaco. Bisogna raccogliere le materie che il malato vomitò per esaminarle; poichè sovente la maggior parte del veleno esce per questa via. Si amministrano in seguito i rimedii neutralizzanti, che sono, negli avvelenamenti coll' arsenico, gli alcali e l'acqua carica di gas solfido idrico. I primi meritano la preferenza, perchè si hanno sempre pronti. Basta versare sulle ceneri ordinarie alquanta acqua bollente, e mescere questa lisciva col latte o con decozione di tritello un po' carica; se ne fa prendere molta al malato, e se ne amministra una nuova porzione quando ha regurgitato la prima. In mancanza di lisciva si può impiegare una soluzione di sapone duro, ch'è per altro meno efficace. L' alcali si combina coll' acido arsenioso, per formare l'arsenito potassico ch'è molto meno venefico; mentre il latte o il tritello riveste le membrane dello stomaco, e le protegge contro l' azione di queste materie mortifere. Non saprei decidere se l' acqua carica di gas solfido idrido, potendo procurarsene, debbasi preferire all'alcali; poichè non so che siasi fatta una comparazione fra l'azione venefica dell' arsenito e quella del solfuro di arsenico. Se l'azione di questo fosse minore, meglio sarebbe forse amministrare quindici o venti grani di fegato di solfo disciolto in moltissima acqua. Unitamente a questi antidoti non bisogna trascurare gli av-

viluppanti, fra i quali il latte occupa il primo posto. Quando il maggior pericolo è cessato, rimane una suscettibilità sì esaltata degli intestini, che può cagionare la morte per effetto d'una imprudente o cattiva cura. In generale, è molto più facile salvare le persone vecchie che le giovani, e si è osservato che animali vecchissimi potevano sopportare, senza essere molto incomodati, dosi capaci di uccidere rapidamente gli animali giovani della stessa specie.

Del cromo.

Il cromo è stato scoperto, nel 1797, da Vanquelin, in un minerale di Siberia, chiamato piombo rosso, ch'egli riconobbe essere un cromato piombico. Posteriormente, si trovò questo metallo in varii altri minerali, principalmente nel ferro cromato, composto di ossido ferroso e di ossido cromico, che incontrasi molto abbondantemente in Europa ed in America.

Si ottiene ripristinando i suoi ossidi mediante il carbone col metodo ordinario. Ha molta affinità per l'ossigeno, e non è facile distruggere le sue combinazioni con questo corpo. Non si può ottenerlo fuso in bottone, perchè è estremamente refrattario. È di un bianco grigio, dotato di qualche splendore, fragile, è, secondo Richter, la calamita lo attrae debolmente. Si considera il suo peso specifico di 5,9. Non si ossida facilmente, e si conserva all'aria senza alterazione. Gli acidi appena lo intaccano; la stessa acqua forte non ne discioglie che pochissimo, con una ebollizione prolungata. L'acido idrofluorico lo discioglie con isviluppo di gas idrogeno, specialmente favorendo l'azione col calore. Solo si altera pochissimo al fuoco, e alla stessa fiamma del cannello ferruminatorio. Se si mette l'ossido cromico verde in un crogiuolo di carbone, e si esponga al più violento fuoco di fucina, si agglomera e appare ricoperto d'uno strato granelloso, di splendore metal' o e di un color grigio giallastro, che è cromo metallico.

L' interno della massa non soggiace ad alterazione, e rimane l'ossido cromico di prima; quando il calore è stato molto sostenuto ed intenso, l' inviluppo metallico acquista una coerenza bastante perchè si possa staccarlo e separarlo dall'ossido. Se adoprasi, per ottenere questa ripristinazione, il surcromato potassico, fattosi detonare con un poco di zucchero prima d'introdurlo nel crogiuolo, si ottiene, dopo l'operazione, una massa esternamente porosa, metallica, d'un bianco argentino, che può essere compressa; internamente, trovasi una massa dura, d' un verde pallido, formata di potassa e di ossido cromico. La crosta porosa bianca è cromo metallico, come è quella che ottiensi nell'esperienza precedente. Conduce l' elettricità; si discioglie, con isviluppo di gas idrogeno, nell'acido idrofluorico; il che non fa la massa di ossido che trovasi nel suo centro.

Combinazione del cromo coll' ossigeno. Il cromo ha tre gradi di ossidazione: l' ossido cromico, l' ossido sucromico, e l' acido cromico.

1.° *L' ossido cromico* è una polvere verde. Si ottiene calcinando al rosso l' acido cromico o il cromato mercurioso; il mercurio si volatilizza con una parte dell' ossigeno dell' acido, e l' ossido rimane. Mescendo bene il cromato potassico di commercio col suo peso di sale ammoniaco, oppure il bicromato potassico col suo peso di carbonato potassico, e una volta e mezzo il suo peso di sale ammoniaco, facendo roventare il miscuglio in un crogiuolo coperto, e liscivando, dopo la calcinazione, con acqua, rimane l'ossido cromico. Infatto, si forma un cromato ammonico che viene decomposto dal calore, l'idrogeno dell'ammoniaca ossidandosi a spese dell'acido cromico. Si può, per via umida, estrarre l' idrato cromico dal cromato potassico, versando, in una soluzione bollente di questo sale, una soluzione del pari bollente di persolfuro di potassio, finchè non si formi più precipitato. Il solfo si ossida a spese dell'acido cromico, e si converte in acido solforico, il quale si sostituisce all' acido cromico nella sua combinazione colla potassa, e rende libero l' ossido cromico.

Per li bisogni delle arti si può, secondo Frick, ottener quest'idrato a miglior prezzo, disciogliendo nell'acqua la massa fortemente alcalina, ottenuta calcinando il ferro cromato col nitro, feltrando il liquore e facendolo bollire col solfo. Il persolfuro formasi allora per l'effetto dell'ebollizione del liquido col solfo.

Quando si versa l'alcali caustico nella soluzione di un sale a base di ossido cromico, si ottiene un precipitato verde grigiastro, che è un idrato cromico, solubile in un eccesso di alcali, e che viene precipitato di nuovo quando si fa bollire la soluzione per qualche tempo. L'ammoniaca non lo discioglie che in piccolissima quantità, per cui si preferisce ordinariamente quest'alcali per ottenerne la precipitazione. L'idrato cromico prende, dopo la diseccazione, un colore più verde di quello che aveva ancor umido. Riscaldato leggermente, abbandona la sua acqua, e diviene d'un verde carico, quasi nero. Finchè conserva la sua acqua, gli acidi lo disciolgono facilmente; ma perduta che l'abbia, non vi si discioglie che lentissimamente. Quando si riscalda fino al calore rovente in un crogiuolo, l'ossido cromico privato della sua acqua con un dolce calore, offre ad una certa temperatura, e per alcuni istanti, il medesimo fenomeno d'incadescenza che la zirconia; dopo di che la sua temperatura ridiscende a quella del crogiuolo che lo contiene. In tal caso, il suo peso non prova nessun cangiamento, o se talvolta si scorge che ne abbia perduto, ciò dipende perchè non era stato ben lavato; del resto, il fenomeno è lo stesso all'aria libera ed in vasi chiusi. Dopo il raffreddamento, l'ossido ha cangiato di colore; è divenuto di un bel verde, e nel tempo stesso perdette la sua solubilità negli acidi. Per restituirgliela, bisogna farlo digerire nell'acido solforico concentrato, o fonderlo colla potassa caustica, oppure col nitro. Esso comportasi, sotto tale rapporto, come la zirconia e l'acido titanico. Principalmente in tale stato, l'acido cromico venne conosciuto fino ad oggi, perchè si ottiene a questa maniera col metodo che serve più ordinariamente a prepararlo, il quale consiste nel calcinare il cromato mercurioso fino al rosso. L'ossido cromico è composto di 29,89 parti

di ossigeno e 70, 11 di metallo, ossia di 100 parti di metallo e di 42,633 di ossigeno.

2. *Ossido surcromico.* Esso è di un rosso carico o bruno. Si ottiene riscaldando dolcemente il nitrato cromico secco, o mescendo una soluzione di acido cromico con alquanto acido solforoso, il quale converte l'acido in ossido surcromico rosso, e forma un solfato sucromico. Se si aggiunge molto acido solforoso, formasi un solfato cromico ed il liquore diviene verde. Facendo digerire il solfato di acido cromico coll'idrato cromico, si ottiene un liquor bruno che contiene ugualmente un sottossido. Si versa alquanta potassa caustica in questo liquore, e si lava bene il precipitato bruno che ottiensi, e che è un idrato sucromico. Disciolto negli acidi, produce alcuni sali particolari, che vengono ripristinati, dai corpi disossigenanti, allo stato di sali cromici, i quali si distinguono da questi ultimi pel loro colore rosso sucido. Del resto, questi sali sono poco conosciuti. L' ossido surcromico passa, colla calcinazione, allo stato di ossido cromico.

L'esistenza di quest' ossido è stata messa in dubbio da Maus: egli cercò di provare che il corpo bruno era una combinazione di acido e di ossido cromici, che poteva farsi in più proporzioni. Allorchè si discioglie nell'acqua un sale neutro di ossido cromico, e vi si aggiunge una soluzione ugualmente neutra di cromato potassico, formasi nel primo momento un precipitato giallo chiaro, che è, secondo lui, un cromato cromico. Ma questo precipitato cangia di colore nello spazio di alcuni secondi, diviene bruno, e formasi un bicromato potassico nel liquore. Lavando bene questo precipitato, il che, a dir vero, è un poco difficile, diviene di un grigio bruno. Maus riferisce, che dopo lavacri sufficientemente prolungati, non rimane che idrato cromico di un grigio verdastro; ciò per altro non avvenne nei miei sperimenti. Quando si fa digerire l' acido cromico coll' idrato cromico fin che l' acido non disciolga più idrato, si ottiene, secondo Maus, un liquor rosso, che fornisce colla evaporazione un residuo non cristallino, il quale si ridiscioglie

nell'acqua. Il liquore contiene, secondo lui, una combinazione formata in 100 parti di 27,79 di ossido cromico, e 72,21 di acido cromico, nella quale l'acido contiene 4 volte altrettanto ossigeno e due volte altrettanto cromo che l' ossido. Ma si potrebbe del pari dedurre da questo rapporto, che la composizione di questa sostanza sta a quella dell' acido cromico, come la composizione dell' acido iposolforico sta a quella dell' acido solforico. Maus conchiuse che così non è, perchè si può precipitarne l' ossido cromico col mezzo di un alcali; e perchè, disciogliendo l' ossido ferrico nell'acido cromico, si ottiene una combinazione composta assolutamente alla stessa maniera, e che ha i caratteri esterni medesimi della precedente. Quest' ultimo fatto sembra provare, che la combinazione solubile e rossa non debbasi riguardare come un grado particolare di ossidazione. Nondimeno l' ossido surcromico merita un esame più esteso; imperciocchè la distanza fra l' ossido cromico e l' acido cromico è troppo grande, perchè non v'abbia altro composto intermedio fra questi due corpi.

3°. *Acido cromico.* Si produce facendo roventare l'ossido cromico col nitro, o soltanto colla potassa; ma colla potassa esso non si forma in vasi chiusi per modo che la massa fusa sia preservata dal contatto dell'aria. La natura ci offre quest'acido, interamente formato, in combinazione coll' ossido piombico, o coll' ossido rameico. In generale adoprasi a prepararlo il ferro cromato, la più abbondante di tutte le miniere di cromo. A quest' effetto, si mesce una parte di nitro con due parti del minerale ridotto in polvere fina; s' introduce il miscuglio in un crogiuolo di Hesse o di ferro, e si espone ad un calore rovente, forte e sostenuto. Si lisciva la massa calcinata con acqua; il liquore alcalino, giallo o rosso, che ottiensi a questa maniera, si satura con acido nitrico; poi vi si versa alquanto cloruro baritico o meglio nitrato piombico, finchè tutto l'acido cromico sia precipitato. Il cromato baritico o piombico viene lavato con diligenza e calcinato. Si mescono quattro parti di cromato piombico (o 3 parti $\frac{1}{7}$ di clorato bariti-

co) con 5 parti di spatofluore puro, spoglio di silice, prima roventato e ridotto in polvere, e cinque parti di acido solforico, già bollito, per privarlo di tutta l'acqua che se ne può svolgere (1).

S'introduce il miscuglio in un apparato distillatorio di piombo, o meglio di platino, che si riscalda dolcemente con una lampana ad olio. Si sviluppa un gas rosso che forma all'aria vapori rossi o gialli. Si conduce questo gas in un vase di platino, contenente un poco d'acqua stillata, colla quale forma una soluzione di color rosso-arancio carico. Questo gas, composto di fluoro e di cromo, si converte nell' acqua, in acido idrofluorico e in acido cromico. Evaporando la soluzione in un vase di platino fino a secchezza si svolge l'acido idrofluorico, e l'acido cromico resta puro. Per essere assolutamente sicuri che quest'ultimo non contiene punto di acido idrofluorico, si può, evaporando il liquore, aggiungervi un poco di cristallo di rocca in polvere; peraltro io trovai questa precauzione superflua.

Se invece di far assorbire il gas rosso dall'acqua si fa arrivare in un'vase di platino, al fondo del quale si trovi un poco di acqua, e la cui apertura sia coperta di una carta umida, il gas si decompone nell'aria carica di umidità che riempie il vase di platino, e lascia deporre intorno all'orificio del tubo una vegetazione lanuginosa di piccioli cristalli rossi color di cinabro di acido cromico, che riempiono finalmente tutta la capacità del vase. Questa cristallizzazione è voluminosissima e si schiaccia colla menoma pressione. Se lo sviluppo del gas si fa lentamente, i cristalli divengono più grossi e più solidi; ma non sono regolari, e formano sempre una vegetazione di aghi cristallini schiacciati e striati. Questi cristalli non contengono fluoro in combinazione nè punto nè poco.

Unwerdorben trovò il metodo per preparare l' acido cromico de-

(1) Se si adopera in questo caso acido solforico fumante od anche l'acido anidro, si ottiene una maggior quantità della combinazione gasosa, che quando adoprasi acido solforico ordinario, la cui acqua ne decompone una parte.

componendo il fluoruro cromico col mezzo dell'acqua. Prima di lui l'acido cromico puro e libero di ogni combinazione era sconosciuto.

Dipoi Maul indicò un nuovo metodo per ottenerlo: è basato su quello da noi seguito a separare l'acido clorico. Si discioglie il bicromato potassico nell' acqua, e se ne precipita la potassa col mezzo dell' acido idrofluosilicico. Il liquore schiarito si evapora fino a secchezza, in un vase di platino, a dolcissimo calore. Si discioglie poi l'acido in piccolissima quantità d'acqua, che lascia un leggero residuo di floruro silicico-potassico. In questo stato di concentrazione, l'acido cromico non si deve feltrare, perchè riduce in carbone la carta, e passa allo stato di combinazione solubile di acido cromico e ossido cromico.

L'acido cromico evaporato fino a secchezza, è nero finchè è caldo, e di un rosso carico dopo il raffreddamento. E' senza odore, ed ha un sapore non metallico, ma fortemente acido, con un gusto disgustoso stitico. Tinge la pelle in giallo, e la macchia resiste all' acqua nè può essere tolta che dall'alcali. All'aria, si risolve in un liquido bruno carico e viscoso. Evaporato, fino ad un certo punto, fornisce col raffreddamento cristalli che sembrano di un bruno carico in mezzo il liquore, ma lasciati sgocciolare sono di un rosso chiaro. I cristalli che formansi quando il fluoruro cromico si decompone all'aria, si liquefanno dopo mezz' ora o poco più. Raccolti prima che divengano liquidi, e riscaldati rapidamente sopra una foglia di platino, si fondono, poi si decompongono, offrendo un fenomeno istantaneo di luce vivissima; si svolge alquanto gas ossigeno, e resta dell'ossido cromico. Questa decomposizione ha analogia con quella dell'acido cloroso e dell'ossido cloroso, durante la quale l'ossigeno si svolge con luce; nel caso presente, si vede che lo svolgimento dell'ossigeno non è la cagione del fenomeno, ma che lo accompagna soltanto; imperciocchè l'ossido cromico produce del pari uno sviluppo di luce, allorchè passa a quello stato in cui si discioglie difficilmente negli acidi. L' acido cromico che venne disciolto nell' acqua, poi diseccato, non produce

questo fenomeno, e la sua decomposizione, avviene con meno rapidità. Al principio della decomposizione, si mantiene molle, e svolge un fumo rosso, che non sembra peraltro essere che l'acido trascinato dal gas ossigeno. Operando in una storta di vetro, si osservano, nel tempo stesso che si svolgono, alcune vestigie di umidità, però troppo deboli per poterle considerare provenienti dall'acqua di combinazione. Unwerdorben riferisce, che, introducendo alcuni cristalli di acido cromico nel gas ammoniaco, l'acido si decompone con isviluppo di luce, e lascia l'ossido cromico verde. Questa fiamma è, senza dubbio, un effetto del calore che la combinazione coll'alcali rende libero, e allora essa è della stessa natura di quella che si produce, col calore, senza il concorso dell' ammoniaca.

L'acido cromico è solubile nell'alcoole; la soluzione viene decomposta dall'azione del calore e dalla luce. Si svolge dell'etere, e si precipita un idrato cromico allo stato di polvere granellosa, grigia verdastra. Il liquore feltrato è leggermente giallo, e l' ammoniaca non lo precipita abbandonandolo in vasi piatti alla evaporazione spontanea; si può ritrarne gran parte dell'acido senza che siasi alterato.

L'acido cromico contrae coll'acido solforico, una combinazione, che si ottiene colla decomposizione del cromato baritico, mediante l'acido solforico. S'incomincia dal disciogliere il sale di barite nell'acido nitrico; poi si precipita la barite coll' acido solforico. L' acido doppio non è decomposto da un eccesso di cromato baritico. Il liquore, sbarazzato dalla barite, si evapora fino a secchezza a dolce calore, si ridiscioglie e sottomette ad una seconda evaporazione. È necessario ripetere l'operazione più volte, per depurare il doppio acido dall' acido nitrico aderente. Tuttavia, secondo Meisner, non è possibile togliere tutto l' acido nitrico con questo mezzo, e difficilmente si perviene a far cristallizzare l'acido doppio preparato in questa maniera. Egli prescrive decomporre il cromato baritico coll'acido solforico; si ottiene per tal guisa una soluzione rossa di sucromato baritico, alla quale si aggiunge acido solforico per piccole por-

zioni, finchè più non si formi solfato baritico, colla precauzione di non metterne in eccesso. Si evapora il liquore fino a consistenza di sciloppo, e si abbandona ad una ulteriore evaporazione in luogo caldo, ove l'acido doppio finalmente cristallizza. Per lungo tempo questo composto venne considerato come acido cromico puro, finchè Gay-Lussac fece vedere, ch'esso risulta da una combinazione dell'acido cromico coll'acido solforico.

Questo doppio acido ha un colore rosso intensissimo, e un sapore estremamente acido, che diviene poi acre e metallico; non cristalizza che lentamente in piccoli ottaedri color di rubino. Riscaldandolo, si decompone molto più facilmente che l'acido puro, abbandona una parte del suo ossigeno, e lascia per residuo un solfato a base di ossido verde (solfato cromico) o di ossido bruno (solfato sucromico). Il gas solfido idrico, l'acido solforoso, gli ossidi ferroso, rameoso e stagnoso, in parte anche l'ossido mercurioso, lo riducono allo stato di solfato cromico verde. L'idrogeno dell'acido idroclorico si ossida a sue spese, e produce, digerito con lui, alquanto gas cloro. Un miscuglio di acido cromico e di acido idroclorico, ha, come l'acqua regia, la proprietà di disciogliere l'oro. La sola azione della luce basta per ridurre poco a poco l'acido allo stato di ossido sucromico.

Non si è potuto determinare la composizione dell'acido cromico che con mezzi indiretti; si calcolò quanto ossido cromico si ottiene da un cromato, di cui è conosciuta la quantità della base; dietro la perdita di peso si è calcolata la quantità di ossigeno, che l'acido aveva abbandonato per passare allo stato di ossido cromico. A questa maniera si è trovato che l'acido è formato di 46,03 di ossigeno e 53,97 di metallo, o di 100 parti di quest'ultimo e 85,27 del primo: cioè a dire contiene due volte altrettanto ossigeno che l'ossido cromico. La sua capacità di saturazione nei cromati neutri è uguale al terzo della quantità di ossigeno che contiene, ossia a 15,34; e, nei sottocromati, è uguale alla metà o ai due terzi della stessa quantità di ossigeno.

L'acido cromico forma, con tutte le basi salificabili, alcuni sali particolari che sono, per la più parte, di color giallo o rosso, per cui ricevette il suo nome, tratto dal greco Χρόμα, colore.

Solfuro di cromo. Si prepara il *solfuro cromico* facendo passare i vapori di gas solfido carbonico sull'ossido cromico, riscaldato al rosso bianco in un tubo di porcellana. Si può anche ottenerlo

1°. Riscaldando insieme il solfo e il cloruro cromico; in questo caso la decomposizione non è completa.

2°. Mescendo diligentemente l'idrato cromico e il solfo, e riscaldando il miscuglio nel vôto. (Il solfo non decompone l'acido cromico calcinato.)

3°. Facendo fonderc, ad una temperatura elevatissima, l'ossido cromico col persolfuro di potassio. Si discioglie in seguito il solfuro di potassio nell'acqua.

Il solfuro cromico è d' un grigio carico, senza apparenza metallica: ancorchè si polverizza in un mortajo si riduce in una polvere nera, che si perviene ad agglomerare comprimendola con forza triturandola, e può acquistare a questa maniera uno splendore metallico grigio di ferro. Il solfuro che si ottiene col cloruro cromico ha una tessura meno compatta, e prende più facilmente l'aspetto metallico collo strofinamento. Preparato col persolfuro di potassio, rassomiglia molto alla piombaggine strofinata, e sembra cristallino. E' facile arrostire il solfuro cromico riscaldandolo all'aria libera. Viene disciolto dall'acido nitrico, e più facilmente ancora dall'acqua regia; ma se nel tempo di sua preparazione, la decomposizione è stata incompleta, di maniera che la massa contenga ancora ossido cromico, questo resta senza disciorsi. La potassa e il solfuro di potassio non lo disciolgono. E' impossibile ottenere il solfuro cromico per via umida; poichè quando si versa il solfuro di potassio in una soluzione di ossido cromico, si precipita alquanto idrato cromico con isviluppo di gas solfido idrico.

Il solfo del solfuro cromico è nella proporzione necessaria a formare un solfato cromico neutro, vale a dire ve n'ha 46,17 per cento di solfuro cromico.

Questo solfuro è una solfobase, e dà origine ai solfosali particolari.

Il cromo forma col solfo alcuni solfidi, che corrispondono nella loro composizione ai suoi gradi superiori di ossidazioni; ma sono poco durevoli. Quando si fa passare per lungo tempo il gas solfido idrico a traverso una soluzione di cromato potassico, il liquore si colora in bruno carico, e finisce col divenire opaco. Contiene allora del solfocromato potassico. Gli acidi ne precipitano un solfuro di cromo bruno, che si decompone rapidissimamente nel liquore. Quando si diluisce con grande quantità di acqua, e si riscalda in vase aperto, il potassio, il cromo e il solfo si ossidano rapidissimamente, e il color bruno del liquore ritorna giallo. Se il liquore non venne diluito, formasi, nel tempo della digestione, un precipitato verde.

Mescendosi una soluzione di acido cromico con una soluzione moltissimo diluita di solfoidrato ammonico, il liquore prende un color bruno, dipendente dalla formazione d'un solfocromato; ma simultaneamente si produce un precipitato abbondante, grigio verdastro, che ha l'aspetto di un miscuglio di solfo e d' idrato cromico, e che, venendo lavato e diseccato, si converte effettivamente in un somigliante miscuglio. Immediatamente dopo la formazione, non sembra più essere così composto; poichè forma colla potassa caustica una soluzione d'un bel colore verde di prato, e resta l'idrato cromico, cui l'alcali più non intacca. Se si mesce il liquore alcalino verde con un acido, svolgesi gas solfido idrico, si precipita del solfo, e resta nella soluzione un sale cromico verde. Questo solfuro verde è insolubile nell'ammoniaca e nel solfoidrato ammonico. E' probabile che, nel tempo della sua formazione, una parte del solfo del solfoidrato si ossidi a discapito dell'acido cromico.

Fosfuro di cromo. Il cromo si combina anche col fosforo. La miglior maniera per ottenere questa combinazione, consiste a riempire di fosfato cromico un crogiuolo intonacato di carbone, e riscaldarlo al fuoco di fucina. Ottiensi allora un fosfuro di cromo sotto forma di

massa schiaccciata d' un grigio chiaro, di poca coerenza e splendore. È conduttore della elettricità, e trovasi perfettamente ripristinato in tutta la sua spessezza. E' pochissimo alterato dall'azione immediata del fuoco. Riscaldato al cannello, si ossida difficilissimamente alla fiamma esterna, ed i flussi agiscono sopra di lui con estrema lentezza. E' insolubile negli acidi; l'acqua regia, facendolo in essa bollire più ore, non resta appena colorita, e l'acido idrofluorico non esercita alcuna azione sopra di lui. L'idrato potassico non lo intacca per via umida, nè lo decompone colla fusione, se non al rosso ciliegio, con isviluppo di un gas, che accendesi e brucia con una fiamma gialla, senza odore di fosforo. La massa non prende il colore dell'acido cromico formatosi, se non quando lo sviluppo del gas è cessato dopo molto tempo, oppure aggiungendovi nitro.

Il cromo si combina, in più proporzioni, coi corpi alogeni. Tra queste combinazioni, quelle che corrispondono ai due ossidi, rassomigliano ad alcuni sali; quelle, al contrario, che sono proporzionali all'acido, hanno, come le combinazioni del fosforo col cloro, i caratteri degli acidi doppii. Abbiamo veduto che il cromo forma col fluoro un composto gasoso acido. Trattandolo in simil modo, produce col cloro un gas affatto analogo al precedente, che viene assorbito dall'acqua, producendosi acido idroclorico e acido cromico. Quantunque non si possa avere interamente autorità di collocare queste combinazioni fra i sali, io le descriverò tuttavia parlando dei sali aloidi, per non porre una troppo grande distanza fra corpi, la cui composizione è analoga.

Le combinazioni del cromo, col carbonio, col boro e col silicio, non sono conosciute.

Per sapre se il cromo trovasi in un minerale, questo si calcina con un alcali, si tratta la massa alcalina con l'acqua, che discioglie il cromato potassico formatosi, e prende un color giallo notabile, anche quando l'acido cromico è in piccolissima quantità. Si satura poi l'alcali libero coll'acido nitrico, e si mesce il sale neutro col nitrato mercurioso, cui l' acido cromico precipita in rosso.

Calcinando il precipitato di cromato mercurioso resta alquanto osssido cromico verde. Se la quantità di cromo è piccola, vi è maggiore certezza di scuoprirlo, seguendo il metodo di Vauquelin. A tale effetto, si satura il liquore alcalino giallo coll'acido nitrico, si evapora a secchezza; dopo avere ridisciolta la massa si versa un eccesso di acido nitrico nella soluzione feltrata, poi si mette a digerire, in un fiasco otturato, con un poco di solfoidrato ammonico. A questa maniera l'acido cromico viene ridotto allo stato di ossido cromico. Dopo avere scacciato, coll'ebollizione, il gas solfido idrico, ch'è reso in libero, si versa alquanta potassa caustica nel liquore bollente; l'ossido cromico verde si precipita. Al cannello ferruminatorio è facile scuoprire il cromo, anche quando non si trova che in piccolissima quantità nel campione che si esamina. A tale oggetto, lo si sa fondere con borace, od anche meglio con un fosfato ammonico-sodico; ottiensi così una perla d'un bel verde smeraldo (1) che conserva il suo colore tanto al fuoco di ripristinazione che al fuoco di ossidazione. L'ossido di cromo si distingue con ciò dal rame verde, il quale non produce un colore che al fuoco di ossidazione, e dall'urano, il quale non lo produce che al fuoco di ripristinazione.

Non si è peranco fatto uso del cromo in medicina. Secondo C. G. Gmelin, esso esercita, specialmente allo stato d'acido, un'azione venefica su gli animali. Adoprasi l'ossido cromico in molte manifatture come color verde, per dipingere sullo smalto e sulla porcellana. Può sopportare tutti i gradi di calore senza venire alterato, mentre accade sovente il contrario con l'ossido di rame. Uno smalto verde di ossido cromico applicato su foglie di argento o rame, le fa apparire d'oro. La combinazione dell'acido cromico coll'ossido piombico, offre alla pittura un bel color giallo, inalterabile, che si prepara in grande, particolarmente per dipingere le carrozze. Adoprasi anche frequentissimamente in tintura, e si

(1) L'ossido cromico è il principio colorante dello smeraldo.

fissa sulle stoffe per doppia decomposizione col mezzo dell'acetato o del nitrato piombico e del cromato potassico.

4. *Del molibdeno.*

Questo metallo è stato scoperto nel 1778 da Scheele in un minerale somigliante alla piombaggine, col quale erasi fino allora confuso. Egli diedegli il nome greco della piombaggine cioè *molybdaena*. Il minerale in cui l'aveva trovato, è composto di solfo e di molibdeno; si trovò anche questo metallo allo stato di molibdato piombico. La ripristinazione per altro dell'acido molibdico allo stato metallico, non appartiene a Scheele, ma a Hjelm, chimico svedese, che fece molte sperienze a tale proposito. Dopo Hjelm, il molibdeno venne esaminato da Bucholz, i cui lavori su questo metallo arricchirono la scienza della scoperta degli ossidi bruno ed azzurro, e di differenti osservazioni sparse, le quali provavano che rimanevano ancora molti punti da schiarire, e ch'io tratterò, spero, in maniera soddisfacente, riferendo i risultamenti delle prime sperienze da me eseguite.

Il molibdeno ha poca affinità per l'ossigeno e si ripristina facilmente. I suoi ossidi, introdotti in un crogiuolo intonacato di carbone, ed esposti ad un forte calore rovente, si ripristinano perfettamente e in tutta la spessezza della loro massa. Ma il metallo ottenuto è estremamente refrattario. Ponendo in un crogiuolo intonacato di carbone il surmolibdato potassico fuso, e riscaldandolo in un fornello a mantice, si ottiene un regolo poroso, che nei punti in cui trovavasi a contatto col carbone, nonchè all'interno di tutt' i suoi incavi, vedesi metallico e di un bianco appannato, simile alla lega d'argento, di cui s' è imbianchita la superficie. Interamente è grigio. Hjelm e Bucholz pervennero ad ottenere il molibdeno semi-fuso, e Bucholz ottenne anche alcuni bottoni rotondati del peso di una dramma. In questo stato, il molibdeno è bianco, simile all'argento appannato, e suscettibile di politura. Bucholz

trovò il suo peso specifico di 8,615 ad 8, 636. Il metallo fuso e di spezzatura compatta, si appiana un poco sotto il martello prima di fendersi; conservasi senza alterarsi all'aria.

Per servirsene in Chimica il suo stato di aggregazione è indifferente, per cui la miglior maniera di prepararlo è quella di ripristinare l'acido o l'ossido col mezzo del gas idrogeno. A tal modo se ne possono ottenere più oncie in una volta. S'introduce l'acido molibdico in un tubo di porcellana, riscaldato al rosso bianco, e vi si fa passare una corrente di gas idrogeno diseccato sopra il cloruro calcico. Quando non si forma più acqua, si arresta la operazione, e si lascia raffreddare il metallo in mezzo ad una continua corrente di gas idrogeno. Il molibdeno si presenta allora sotto forma di polvere metallica, di un grigio cinereo, suscettibile di politura, che conduce l'elettricità, e non viene alterato dall'aria. Il molibdeno si ripristina anche al cannello ferruminatorio, sopra il carbone, mediante il carbonato sodico.

Riscaldando questo metallo in un vaso aperto fino al rosso nascente, passa allo stato di ossido bruno, e quando si mantiene il calore per lungo tempo al rosso bruno, finisce, secondo Bucholz, col divenire azzurro. A temperatura ancor più elevata, convertesi in acido, brucia senza fiamma, fuma, e depone alla superficie un acido molibdico cristallizzato. Il molibdeno non è disciolto nè dall'acido solforico diluito, nè dall'acido idroclorico, nè dall'acido idrofluorico; ma si discioglie nell'acido solforico concentrato, con isviluppo di acido solforoso, e formazione d'una massa bruna. Esso è ossidato dall'acido nitrico che lo discioglie, e forma seco lui un nitrato molibdico, quando il metallo è in eccesso; se al contrario l'acido predomina, si produce dell'acido molibdico che si depone. L'acqua regia lo scioglie facilmente; l'idrato potassico non lo discioglie per via umida, ed anche colla fusione non lo ossida che assai difficilmente e con lentezza, sviluppando gas idrogeno. Col mezzo del nitro poi è ossidato violentemente.

Combinazioni dell' ossigeno col molibdeno. Si conoscono nel molibdeno tre gradi di ossidazione: due ossidi, che sono basi salificabili; e un acido.

1°. *Ossido molibdoso.* Si ottiene disciogliendo un molibdato in piccola quantità d'acqua, versando alquanto acido idroclorico nel liquore finchè l'acido molibdico, che da prima si precipita, venga ridisciolto, e mettendolo in digestione con zinco puro. Questo si ossida a spese dell' acido molibdico, il liquore diviene da prima azzurro, poi di un rosso bruno, e finalmente nero: dopo ciò, contiene, oltre il cloruro zinchico, un cloruro di molibdeno, dal quale la potassa precipita una massa nera fioccosa, ch' è un *idrato molibdoso.* Allorchè l' azione del zinco è prolungata lungo tempo, precipita finalmente un idrato molibdoso, e la soluzione non contiene più che cloruro zinchico. Per separare l' ossido molibdoso dall' ossido zinchico, si versa nel liquore la quantità di ammoniaca presso a poco bastante a precipitare il primo, e lasciare il secondo; poi si feltra. Si lava l' ossido molibdoso più volte, prima con acqua carica di ammoniaca per disciogliere l'ossido zinchico aderente, poi con acqua fredda. Si comprime, e si disecca nel vuoto mediante l'acido solforico. L'idrato molibdoso, raccolto sopra un feltro, è nero; ma, col lavacro, diviene più chiaro e brunastro, il che dipende da un principio di ossidazione maggiore. Conservandolo sotto acqua in vase non otturato, lo strato superiore diviene di un rosso bruno dopo alcuni giorni.

L' ossido zinchico aderisce ostinatamente all' ossido molibdoso. Ma si può ottenere quest' ultimo interamente privo di zinco, mescendo un sale molibdico, con maggior quantità di acido idroclorico, che non ne occorre a saturare la base, agitandolo con un amalgama poco abbondante di potassio, di maniera che non si decomponga troppo prontamente, e precipitando poi la soluzione nera coll' ammoniaca caustica.

Si può, col mezzo dell' acido idroclorico e dello zinco, ridurre l' acido molibdico, fuso o cristallizzato, allo stato di ossido molibdoso sen-

za che sia disciolto dall'acido idroclorico; ma, a tale effetto, bisogna che la reazione venga prolungata. L'ossido molibdoso conserva allora la forma scagliosa dell'acido, diviene nero, e comparisce al sole di un giallo di ottone carico. Raccolto sopra un feltro e lavato, diviene rosso bruno, o porpora carico, e quando si dissecca prende un colore azzurro. La rapidità di questa ossidazione è osservabile, giacchè l'idrato molibdoso, precipitato dall'ammoniaca, non si ossida che lentissimamente; nasce senza dubbio perchè l'ossido molibdoso ripristinato nulla contiene d'acqua, o perchè conserva la forma dell'acido: di maniera che tutti i pori restati aperti per lo sviluppo dell'ossigeno, favoriscono la combinazione. Una piccola parte dell'ossido molibdoso ripristinato, si discioglie collo zinco nell'acido aggiuntoci.

Quando si mesce il molibdeno con egual peso di ossido molibdico, e si riscalda il miscuglio in un vaso chiuso, sembra che non provi cangiamento, e non appare che i due corpi agiscano l'uno sull'altro.

L'idrato molibdoso discioglies difficilmente negli acidi. La soluzione è quasi nera ed opaca, quando non è molto diluita; in tal caso è di un grigio bruno. Il suo sapore è puramente astringente, nulla ha di metallico quando è scevro di zinco. Se si riscalda lentamente nel vuoto, l'idrato molibdoso, precipitato dall' ammoniaca, abbandona la sua acqua con lentezza; se dopo che tutta l'acqua si è sfuggita, continuasi a riscaldar l'ossido molibdoso nel vuoto fino al rosso nascente, prende fuoco, e produce una deflagrazione viva e scintillante. L' ossido molibdoso che resta, ha un color nero come quel della pece, e non è più solubile negli acidi. Riscaldato all'aria libera, s'infiamma, brucia debolmente, e si converte in ossido molibdico. L'ossido molibdoso ripristinato dallo zinco, non produce questo fenomeno di luce, senza dubbio a cagione dell'ossido zinchico col quale è combinato, e di cui l'ammoniaca non può spogliarlo. L' ossido molibdoso non è solubile nella potassa caustica e nè meno nei carbonati alcalini fissi. Il carbonato ammonico, al contrario, lo discioglie al-

lorchè adoprasi questo reagente per precipitarlo dalla sua dissoluzione in un acido, e se ne versi un eccesso; colla ebollizione si precipita da essa.

L'acido molibdoso è composto di 85, 68 parti di metallo, e 14,32 di ossigeno, o di 100 del primo e 16,713 del secondo.

2°. *Ossido molibdico.* Bucholz l'ottenne riempiendo di molibdato ammonico un crogiuolo di Hesse, ed esponendolo, dopo averlo ben coperto, ad un forte calore sostenuto da un mantice. L'ossido molibdico, prodotto dalla ripristinazione dell'acido a discapito dell'idrogeno dell'ammoniaca, si agglomera per l'azione del calore, e forma alcune scaglie cristalline, dotate di splendore metallico, e aventi un color carico di rame; il loro peso specifico è di 5,676. Ma quest'ossido è mescolato con acido molibdico, avendo una parte del sale abbandonato l'ammoniaca senz'essere decomposta.

Il miglior metodo per preparare l'ossido molibdico e ottenerne in maggior quantità, è quello di mescere il molibdato sodico secco, il quale può senza inconveniente contenere un eccesso di soda, con sale ammoniaco in polvere fina, e riscaldare rapidamente il miscuglio in un crogiuolo di platino coperto, finchè non si svolga più fumo di sale ammoniaco. Si toglie allora il crogiuolo dal fuoco, e sulla massa raffreddata si versa alquant'acqua, la quale discioglie il sal marino, e lascia una polvere bruna quasi nera. Si fa bollir questa polvere con una debole soluzione di potassa caustica, per disciogliere l'acido molibdico che potesse aderirvi; si mette sopra un feltro, e si lava esattamente. Questa è una polvere fina e nera, di un bruno carico dopo la diseccazione, e che apparisce porpora e brillante alla luce del sole. L'ossido molibdico preparato con questo metodo è insolubile negli acidi. L'acido solforico concentrato, e il surtartrato potassico, coi quali si metta a digerire, ne disciolgono ordinariamente piccola porzione; ma per quanto si prolunghi la digestione, essi non ne disciolgono più di questa picola quantità. L'acido nitrico lo trasforma in acido molibdico;

gli acidi idroclorico e idrofluorico non lo intaccano. La potassa caustica è senza azione sopra di lui, per via umida.

L' ossido molibdico, preparato per via umida, forma un idrato, si discioglie negli acidi per produrre dei sali, e possede caratteri che non possede l' ossido calcinato. Esistono varj metodi per preparare l' idrato molibdico. 1.° Si mette il molibdeno in polvere a digerire con una soluzione concentrata di acido molibdico in un altro acido, specialmente nell' acido idroclorico, finchè il liquore, che si colora da principio in azzurro, abbia preso un color rosso molto carico; si precipita l'idrato col mezzo dell' ammoniaca. 2.° Si discioglie nell' acqua il cloruro molibdico ottenuto, facendo passare il cloro secco sopra il molibdeno, e si precipita la soluzione coll'ammoniaca. 3.° Si fa digerire l' acido molibdico con acido idroclorico e con rame, finchè tutto l'acido molibdico sia disciolto. Il liquore è di un rosso carico. Vi si versa un eccesso di ammoniaca, bastante a tenere in dissoluzione tutto l' ossido ramcico. L' idrato molibdico che si precipita, si deve lavare con acqua carica di ammoniaca.

Quest' idrato è colore di ruggine, e rassomiglia talmente all' ossido ferrico, precipitato dall'ammoniaca, ch'è impossibile distinguere questi due corpi al semplice aspetto. Si può aggiungere per molto tempo alquanto alcali alle soluzioni neutre dell' ossido molibdico negli acidi, prima che il precipitato, che si forma in conseguenza, cessi di ridiscioglierși. Ciò dipende perchè l' idrato è solubile nell'acqua, e non si precipita se non quando il liquore contiene una certa quantità di sale, per cui non possa restare più disciolto. Sembra ch' esso formi, con certi acidi, alcuni sottosali solubili. Lavandolo sopra un feltro, l'acqua del lavacro non tarda a prendere una tinta gialla, la quale diviene sempre più forte, finchè tutto l'idrato non è disciolto. Si precipita nuovamente, quando la soluzione arriva nel liquore salino, che passò il primo attraverso il feltro. Egli è perciò che bisogna lavarlo con una soluzione di sale ammoniaco, e spo-

gliarlo poi di esso coll' alcoole. A dir vero questo discioglie pure l' idrato molibdico, ma molto meno che l' acqua. Si disecca l' idrato nel vôto, col mezzo dell' acido solforico; poichè, diseccandolo all' aria, è soggetto a divenire azzurro, almeno esternamente. Quando si lascia l' idrato, finchè è ancor umido, sopra carta asciugante all' aria libera, a misura che la umidità viene assorbita dalla carta, diviene brillante alla superficie, come un estratto vegetale che cominci a liquefarsi, e prende nel tempo stesso una tinta più carica. Questo fenomeno dipende realmente da un principio di deliquescenza accompagnato da un assorbimento di ossigeno, e dalla formazione di un composto azzurro più solubile. Versando dell' acqua sull' idrato, che soggiacque a questo cangiamento, l' acqua discioglie prima la combinazione azzurra, e si ottiene una soluzione verde; decantandola, l' idrato si discioglie nell' acqua, e la colora in rosso. Esige grande quantità di acqua per disciogliersi, e quando il liquore n' è saturato, ha un colore rosso carico. Conservatolo per due ò tre settimane in un vase chiuso, si rappiglia in gelatina senza perdere la sua trasparenza. Mescendovi una soluzione di sale ammoniaco, l' idrato si precipita completamente la soluzione acquosa dell' idrato, arrossa la carta di tornasole; la quale proprietà non dipende dalla presenza di un acido straniero, che potrebbe trovarsi nella dissoluzione: perciocchè, dopo avere precipitato l'idrato col sale ammoniaco, il liquore non arrossa più la carta di tornasole, mentre il precipitato conserva questa proprietà. La dissoluzione dell' idrato ha un sapor debole, leggermente astringente, e in seguito un poco metallico. Abbandonata alla evaporazione spontanea, comincia a divenire gelatinosa, poi si disecca senza provare cangiamento essenziale nel suo colore fuorchè sugli orli ne' quali diviene azzurra o verde. L' idrato secco è di un bruno carico, quasi nero; esso perdette, colla diseccazione, la proprietà di disciogliersi nell' acqua, la quale toglie soltanto le parti divenute azzurre. Riscaldato nel vuoto, ab-

bandona la sua acqua, e l'ossido molibdico bruno rimane allo stato anidro. Sebbene l' idrato arrossi il tornasole, non possede alcuna delle proprietà che caratterizzano gli acidi. Gli alcali caustici non lo disciolgono; è, al contrario, solubile nei carbonati alcalini, a somiglianza di varie terre e di varj ossidi metallici. Precipitato una volta, quest'idrato non si discioglie che in piccola quantità nei carbonati alcalini: ma quando si versa un eccesso di carbonato nella soluzione di un sale molibdico tutto il precipitato si ridiscioglie. In questo caso non è un carbonato che si disciolga, poichè l'ossido molibdico non si combina coll' acido carbonico. Il bicarbonato ne discioglie molto più che il carbonato, e facendo bollire la soluzione ottenuta col primo, una parte dell' idrato si precipita. La soluzione nel carbonato ammonico è interamente precipitata coll' ebollizione. Il deposito che formasi a questa maniera è più pesante e di un giallo più chiaro che il precipitato ottenuto coll' ammoniaca caustica: però quando si lava resta disciolto ugualmente che questo.

Abbandonando a sè stessa una soluzione di ossido molibdico nel carbonato potassico, contenuta in un vase aperto, cangia poco a poco di colore, e si trasforma in molibdato. I sali, formati da quest' ossido cogli acidi, sono colore di ruggine allo stato acquoso; ma, allo stato anidro, quasi neri, ed alcuni dotati di splendore metallico.

L'ossido molibdico è formato di 74,95 parti di metallo, e 25,05 di ossigeno, ossia 100 parti di molibdeno si combinano, per produrlo, con 33,40 parti di ossigeno, cioè a dire con due volte altrettanto ossigeno che trovasi nell'ossido molibdoso.

3°. *Acido molibdico.* Si prepara col mezzo del solfuro molibdico che trovasi in natura. A tale oggetto si riduce questo minerale in polvere fina, si arroste in un crogiuolo prosteso finchè non isparga più odore di acido solforoso: la temperatura non deve oltrepassare il rosso nascente. Si ottiene una polvere gialla sucida, che è

acido molibdico impuro. Per purificare quest'acido, si discioglie nell'ammoniaca caustica, si feltra il liquore, e si sottomette alla evaporazione, nel tempo della quale si depongono ancora materie straniere: poi si feltra, si evapora di nuovo e si fa cristallizzare. Messa la massa a raffreddarsi, vi si aggiunge un poco di ammoniaca caustica, per compensar quella che si è volatilizzata nel tempo del raffreddamento. Si espone poi il sale cristallizzato a dolce calore, in un crogiuolo aperto, colla precauzione di evitare che la massa si fonda. A questa maniera l'ammoniaca ne viene scacciata, e l'acido resta puro.

Il miglior mezzo peraltro di procurarsi l'acido molibdico puro è quello di trattare l'ossido molibdico coll'acido nitrico. L'eccesso di acido nitrico si evapora, e si calcina dolcemente il residuo.

In questo stato, l'acido molibdico è una massa bianca, leggiera, porosa, che si stempera nell'acqua, e si divide in piccole scaglie cristalline, delicatissime, setacee, brillanti al sole. Riscaldato fino al rosso, l'acido si fonde in un liquido giallo carico. Dopo il raffreddamento, è di un giallo di paglia pallido e cristallino, di maniera che, rompendosi, si divide in pagliette cristalline. Il suo peso specifico è 3,49. L'esistenza di una piccola quantità di alcali aumenta molto la sua fusibilità. In un vase chiuso, sopporta un forte calore rovente senza volatilizzarsi. In un vase aperto al contrario fuma e si volatilizza alla temperatura in cui entra in fusione, e la sua superficie si copre di acido sublimato, sotto forma di fogliette cristalline. Il miglior mezzo per ottenere l'acido sublimato, consiste a riscaldarlo in un crogiuolo di platino, guernito d'un coperchio concavo, nel quale si tiene costantemente acqua. In conseguenza della corrente di aria, mantenuta nel crogiuolo, pel raffreddamento del coperchio, si forma una moltitudine di pagliette cristalline, che si riuniscono sulle pareti del crogiuolo medesimo. L' acido sublimato ha la forma di lamine o scaglie scolorite.

L'acido molibdico è poco solubile nell'acqua, alla quale comu-

nica un debole sapore metallico, e la proprietà di arrossare il tornasole. Tuttavia non ne discioglie che $\frac{1}{670}$ del suo peso. Non si combina chimicamente con essa. L'acido molibdico che si precipita dall'acido nitrico, quando vi si discioglie il molibdeno o l'ossido molibdico, non contiene che piccola quantità di umidore, il quale non sembra esistervi allo stato di combinazione. Prima della calcinazione, è solubile negli acidi, e forma con essi alcuni composti particolari, nei quali fa in qualche maniera l'ufficio di base, e sono poco conosciuti. Allorchè si fa bollire col surtartrato potassico, si discioglie, anche quando venne anticipatamente fuso.

L'acido molibdico è composto di 66,61 di metallo, e 33,39 di ossigeno, ossia 100 parti del primo e 50,12 del secondo; il che equivale a tre volte altrettanto ossigeno che ne contiene l'ossido molibdoso, e una volta e mezzo altrettanto quello che contiene l'ossido molibdico. La sua capacità di saturazione è uguale ora al terzo ora al sesto della quantità di ossigeno che contiene, vale a dire 11,13 oppure 5,565. I sali neutri ch'esso forma cogli alcali, sono in quest'ultimo caso, e, riguardo a ciò, somiglia all'acido carbonico, il quale si combina colle terre in differente proporzione di neutralità che cogli alcali.

Ossido azzurro di molibdeno. Alcuni metalli offrono questa particolarità, che l'ossido d'un grado di ossidazione può combinarsi con quello di un altro grado, e il composto che ne risulta sembra costituire, al primo esame, un grado particolare di ossidazione. Bucholz ha scoperto che triturando una parte di molibdeno con due parti di acido molibdico, e facendo bollire il miscuglio per qualche tempo coll'acqua, formasi una soluzione azzurra, da lui considerata come un grado particolare di ossidazione, alla quale diede il nome di acido molibdoso, perchè arrossa la carta di tornasole, e perch'egli credeva avere ottenuto alcuni sali particolari combinandola cogli alcali. Si può anche preparare questa composizione triturando per lungo tempo coll'acqua tre parti di ossido molibdico e quattro di acido molibdico, e facendo

bollire il miscuglio. Si evapora il liquore azzurro a dolce calore sovra un poco di molibdeno metallico, ed ottiensi così una massa azzurra che somiglia ad un estratto. Il miglior mezzo di procurarsi questo composto sotto forma solida, è quello di versar goccia a goccia una soluzione di cloruro molibdico in una soluzione saturata, od almeno poco diluita, di molibdato ammonico cristallizzato, finchè più non si formi precipitato azzurro. I sali cangiano le loro parti costituenti, per cui si ottiene un cloruro ammonico, e un *molibdato molibdico*, che si precipita sotto forma d'una polvere azzurra, solubile nell'acqua, e pochissimo solubile in un liquore salino. Si feltra; il liquido che passa ha una debole tinta azzurra, ed è verde quando contiene un eccesso di cloruro molibdico. Resta sul feltro una materia che somiglia perfettamente all'indaco, la quale si lava con una soluzione di sale ammoniaco in cui essa è insolubile. Se poi adoprasi acqua pura per separarne il sale ammoniaco, una parte della polvere è disciolta, e il liquore che feltra è di un azzurro sì carico che sembra opaco. Lavatosi il precipitato per qualche tempo con acqua fredda, lo si discioglie nell'acqua bollente, la quale ne prende più che la fredda, senza abbandonarne col raffreddamento. Si discioglie anche nell'alcoole. Per conservarlo sotto forma secca, bisogna, dopo averlo spogliato del sale ammoniaco coi lavacri, lasciar diseccare la polvere alla temperatura dell'aria; non si ossida maggiormente colla diseccazione, e nulla perde della sua solubilità nell'acqua. Riscaldato nel vuoto abbandona dell'acqua, e forma dopo il raffreddamento una materia di color carico azzurro brunastro, che non si discioglie più nell'acqua. La soluzione acquosa del composto azzurro arrossa la carta di tornasole, ed ha un sapore appena acidetto, astringente, e poi metallico. All'aria non si ossida maggiormente; o se tuttavolta assorbe ossigeno, ne assorbe con molta lentezza; l'ossidazione è più pronta, quando la si fa evaporare col mezzo del calore. Se si discioglie alquanto sale ammoniaco nel liquore che contiene la combinazione azzurra, questa si precipita di nuovo; se la quantità di sale ammoniaco è bastante, il liquor si scolora pressochè interamente. La combinazione azzur-

ra viene disciolta dagli acidi, e forma con essi dissoluzioni di un bel azzurro carico, che forniscono colla evaporazione masse di consistenza scilopposa, il cui colore azzurro carico si perde poco a poco all'aria, specialmente ad una temperatura calda. Sembra che sieno queste vere combinazioni chimiche cogli acidi: poichè alcune di esse non vengono precipitate dal sale ammoniaco. La combinazione azzurra è decomposta dagli alcali, che le fanno perdere il suo colore. Si precipita un idrato molibdico, e resta un molibdato nel liquore. Allorchè la soluzione è molto allungata, l'aggiunta di un alcali non fa sparire il colore azzurro, ed è perciò senza dubbio che si ammise l'esistenza dei molibdati azzurri dei quali parla Bucholz. La maniera colla quale si comporta questa combinazione cogli alcali, mette fuor di dubbio ch'essa sia un molibdato molibdico. Dietro alcuni dati più vecchi, il molibdato stagnoso, che i chimici chiamavano carmino azzurro, avrebbe un colore azzurro. Ma quest'asserzione è inesatta; si vede presentemente che quando un sale stagnoso si converte in sale stagnico, disossidando l'acido molibdico, dà origine al molibdato molibdico: in conseguenza, il carmino azzurro dev' essere un miscuglio di molibdato stagnico e molibdato molibdico precipitati insieme, nel quale il colore bianco del primo rende più vago il colore azzurro carico del secondo. Si riesce, col mezzo d'un mordente di stagno, a fissare il molibdato molibdico come materia colorante sulla lana e sulla seta. La seta prende con ciò un bel colore azzurro, che non è peraltro più carico dell'ordinario. Si potrebbe trarre un vantaggioso partito da questo colore azzurro per tingere la seta in verde, se si potesse procurarsi più abbondevolmente tale materia colorante.

La composizione del molibdato molibdico corrisponde a quella dei molibdati alcalini; di maniera che, in questo composto, l'acido molibdico contiene sei volte altrettanto ossigeno che ne contiene l' ossido; in altri termini, è formato di 83 parti di acido e 17 di ossido.

L'acido molibdico sembra anche combinarsi con una maggior proporzione di ossido. Allorchè si precipita, coll'ammoniaca caustica, l'os-

sido molibdico, da una soluzione salina azzurra, contenente un eccesso di quest' ossido, si ottiene un precipitato verde sucido che può essere lavato con una soluzione di sale ammoniaco, ma ch'è decomposto dall'acqua pura, in modo che questa discioglie del molibdato molibdico, mentre l'idrato resta col suo colore naturale. Facendo digerire in un vase ermeticamente chiuso un miscuglio di acido molibdico, di molibdeno e di acqua, si ottiene prima un liquore azzurro, che poi diviene verde, dopo una digestione di più giorni, e non prova più allora alcun cangiamento. Questo liquore sembra essere una soluzione della combinazione con meno acido, di cui ho parlato. Aggiungendo un alcali al liquore, diviene d'un giallo puro, ma nulla si precipita, poichè la quantità di sale che vi si forma non è sufficiente a precipitare l'idrato molibdico disciolto. Quando si mesce il liquore verde con sale ammoniaco in polvere, la combinazione verde si precipita. Lo stesso sale versato nel liquore giallo contenente dell'ammoniaca, ne precipita ugualmente la combinazione verde, malgrado la esistenza dell'alcali.

Solfuri di molibdeno. Si conoscono nel molibdeno tre gradi di solforazione: un solfuro e due solfidi.

1°. *Solfuro molibdico.* Incontrasi nel regno minerale. Si trova sovente nel granito, ma di rado in quantità considerabile. Esiste in moltissimi luoghi di Svezia, e fu anche trovato nei dintorni di Stockolm. Forma masse cristalline di un grigio plumbeo, dotate di splendore metallico, e composte di lamine flessibili. E' untuoso al tatto, e può servire a scrivere sulla carta come la piombaggine; sulla porcellana lascia segni d'un verde carico. Il suo peso specifico è 4,138 oppure 4,569. Riscaldato in vasi chiusi, non entra in fusione, nè viene alterato ad un'altissima temperatura. L'acido solforico bollente lo discioglie con isviluppo di acido solforoso, e il liquore colorasi in azzurro. L'acido nitrico lo ossida facilmente, senza discioglierlo, e l'acqua regia lo scioglie. E' pochissimo intaccato colla ebollizione dalla potassa caustica; ma, facendolo fondere con quest'alcali, dà origine ad una combinazione che si discioglie nell'acqua, e forma con es-

sa una soluzione bruna; allora cangia la proporzione fra il solfo e il metallo.

Il solfuro molibdico è composto di 59,80 parti di metallo e 40,20 di solfo.

2.° *Solfido molibdico.* Si prepara decomponendo la soluzione concentrata d'un molibdato mediante il gas solfido idrico, e precipitando il liquore con un eccesso di acido. Si ottiene un precipitato bruno carico, quasi nero, che diviene affatto nero colla diseccazione, e nel tempo stesso un poco acido. Sulla porcellana lascia un'orma bruna nerastra. Colla distillazione separa alquanto solfo, e trasformasi in solfuro di molibdeno grigio. Poco solubile negli alcali caustici, si discioglie più facilmente nel solfuro potassico o nei solfoidrati; ma la soluzione, senza il soccorso del calore, si opera lentamente. Si può ottenere questo grado di solforazione disciogliendo l'acido molibdico in un solfoidrato, e precipitando la soluzione con un acido; in tal caso il solfido trovasi sovente mescolato con solfo o con acido molibdico. La soluzione di acido molibdico nell'acido idroclorico produce, col gas solfido idrico, alquanto solfo ed un liquore azzurro che diviene poi verde, e finisce lasciando deporre il solfuro di molibdeno ordinario color grigio. Il gas solfido idrico, messo a contatto coll'acido molibdico umido, lo rende prima azzurro poi nero.

Il solfido molibdico è composto di 49,79 di molibdeno e di 50,21 di solfo.

3.° *Solfido ipermolibdico.* Per prepararlo bisogna avere una combinazione di solfuro potassico col solfido precedente, e saturarla esattamente di solfido molibdico, o, anche meglio, mettere un eccesso di quest'ultimo, e far bollire lungamente il miscuglio coll'acqua. La soluzione s'intorbida, e si depone una polvere nera, che lavasi sopra un feltro con acqua fredda, finchè, mescendo il liquore che passa coll'acido idroclorico, si formi un precipitato colorito in rosso, non già in nero brunastro. Si versa allora alquant'acqua bollente sulla massa contenuta nel feltro; quest'acqua prende una tinta rossa carica, e quando non

discioglie più nulla, si versa un eccesso di acido idroclorico nel liquore. Si ottiene così un precipitato voluminoso, rosso carico, translucido, che lavasi sopra un feltro. È un solfido ipermolibdico, che diminuisce molto di volume colla diseccazione, acquista qualche splendore metallico, diviene grigio, e fornisce una polvere d'un bruno cannella. La formazione di questo solfido nasce perchè si produce colla ebollizione nel liquore un sale poco solubile, che trovasi ad un più alto grado di solforazione (un ipersolfomolibdato) ed un solfuro molibdico grigio, i quali si precipitano insieme; l'acqua fredda non discioglie che pochissimo o nulla del sale precipitato, ch'è peraltro solubilissimo nell'acqua bollente, e l'acido precipita il solfido dalla dissoluzione.

L'ipersolfido molibdico è composto di 42,65 parti di molibdeno, e 57,35 di solfo, o 100 parti del primo e 134,46 del secondo.

Nei tre solfuri di molibdeno, le quantità di solfo stanno fra loro come i numeri 2, 3 e 4. I due ultimi formano alcuni sali particolari coi solfuri elettropositivi.

Le combinazioni del molibdeno coi corpi alogeni verranno descritte fra i sali aloidi di questo metallo.

Fino ad ora non venne usato il molibdeno nelle arti. C. G. Gmelin trovò che agisce come un veleno sugli animali, benchè a debole grado.

5. *Del tunsteno.*

Il tunsteno incontrasi in varj minerali, principalmente nello scheelin calcareo (tungsteno), ch'è formato di calce e acido tunstico, e nello scheelin ferrugineo, ch'è un tunstato doppio ferroso e manganoso. Scheele, esaminando il primo di questi minerali, scoprì che contiene un acido particolare, cui diede il nome di acido tunstico. Bergmann presunse che fosse di natura metallica; finalmente i fratelli di Elhujart lo ripristinarono allo stato d'un metallo che ricevette da prima il nome di tunsteno, poi quello di wolfram, dietro il nome tede-

sco del minerale in cui d'Elhujart lo aveva trovato. Alcuni chimici lo chiamarono *scheelium* in onore di Schecle; ma questa denominazione si addice male alla lingua svedese, e l'immortalità del nostro compatriotta non ha bisogno di questa vanità. Ho dunque preferito conservare il nome di wolfram, e in francese quello di tungsteno.

La fusione del tunsteno ripristinato allo stato metallico, offre la stessa difficoltà come quella del molibdeno e del cromo. Questo metallo abbandona facilmente il suo ossigeno, ma esige un fuoco estremamente violento per acquistare la forma di granaglia fusa. Al cannello, ottiensi come il molibdeno, allo stato di polvere d'un grigio di acciajo. L'acido tunstico si ripristina ad una temperatura sufficientemente elevata, quando vi si faccia passar sopra il gas idrogeno, diseccato col mezzo del cloruro calcico, finchè non si formi più acqua. In questa operazione, la temperatura non ha bisogno di eccedere quella che possono sostenere i vasi di vetro. Si ottiene allora il metallo sotto forma d'una polvere pesante, d'un grigio carico, suscettibile di prendere collo strofinio un aspetto metallico grigio di ferro. Se invece di adoprare l'acido tunstico, per ottenere questa ripristinazione, adoprasi il surtunstato potassico, l'eccesso di acido viene facilmente ripristinato dall'idrogeno; e disciogliendo il sale neutro coll'acqua, il metallo che resta ha un colore più chiaro e più splendore, che quando adoprasi l'acido solo; il che dipende certamente perchè il sale neutro agisce alla maniera di un flusso. Trattando una soluzione di tunstato ammonico collo zinco, Klaproth precipitò il tunsteno sotto forma di polvere nera. Il metallo agglomerato, che si ottiene colla ripristinazione operata dal carbone, ha il colore e lo splendore del ferro. Tanto è duro che appena la lima lo intacca. È frangibile, la sua spezzatura è cristallina, ed è più difficile a fondersi del manganese. Non è minimamente dotato di proprietà magnetica. L'aria non lo altera per nulla. Dopo l'oro ed il platino è il più pesante di tutti i metalli; la sua densità arriva a 17,22 e 17,6. Ad un'alta temperatura si ossida facilmente, e prende un colore giallo o bruno dotato di splendore metallico. Riscaldato rovente, s'infiamma e brucia.

Combinazioni del tunsteno coll' ossigeno. Si conoscono due gradi d' ossidazione del tunsteno; un ossido e un acido.

1.° *Ossido tunstico.* Si ottiene facendo passare il gas idrogeno sull'acido tunstico in un tubo leggermente rosso. In questa operazione, l'acido diviene prima azzurro poi bruno; è anche ripristinato allo stato metallico, se maggiormente s' innalza la sua temperatura. Il metodo più sicuro per ottenere quest'ossido, e quello che ne fornisce in maggior quantità, consiste, secondo Woehler, a ridurre lo scheelin ferrugineo in polvere fina, unirlo col doppio di carbonato potassico, e fondere il miscuglio in un crogiuolo di platino. Si fa disciogliere la massa fusa nell' acqua bollente, si feltra il liquore, per separarlo dagli ossidi metallici non disciolti, vi si versa una soluzione d' una parte e un terzo di sale ammoniaco, e dopo avere evaporato il miscuglio fino a secchezza, si riscalda la massa salina in un crogiuolo di Hesse fino al rosso. In questa operazione, si forma un cloruro potassico e un tunstato ammonico; questo si decompone per effetto del calore, in modo di produrre acqua, gas nitrogeno e ossido tunstico, il quale, essendo inviluppato dal cloruro potassico fuso, non può passare ad un più alto grado di ossidazione. Si discioglie la massa salina nell' acqua, e si fa digerire il residuo con una debole lisciva di potassa caustica, onde togliervi l'acido non ripristinato che vi si potrebbe trovare. Si lava bene l'ossido e si dissecca. Trovasi allora allo stato di polvere quasi tanto nera come il carbone.

L'ossido tunstico ripristinato dal gas idrogeno è bruno: si può ottenerlo sotto forma cristallina, e dotato di splendore metallico, adoprandosi, per operare la ripristinazione, un acido tunstico cristallizzato, tale come si ottiene per la decomposizione del tunstato ammonico cristallizzato in vase aperto. L'ossido offre allora, colla pressione, una superficie lucente color di rame carico. Woehler fece vedere che si può ottenerlo, anche per via umida, in pagliette brillanti di color rosso di rame: a tal fine, bisogna versare l' acido idroclorico diluito sull' acido tunstico, e mettere lo zinco nel liquido; allora l' acido tunstico si trasforma poco

a poco in ossido. Ma, preparato a questo modo, l'ossido tunstico non tarda a restituirsi allo stato di acido tunstico, anche nello stesso liquore; non si potrebbe raccoglierlo sopra un feltro e farlo diseccare, senza che assorbisse al medesimo istante l' ossigeno. L'ossido preparato per via secca, al contrario, si conserva senz' alterazione. Riscaldato prende fuoco al di sotto del calore rovente, brucia come l' esca, e si converte in acido tunstico. Non forma sali cogli acidi; almeno non se ne conoscono. Facendolo digerire con una soluzione concentrata d'idrato potassico, si discioglie con isviluppo di gas idrogeno e produzione di tunstato potassico.

L' ossido tunstico è composto di 85,54 parti di metallo e 14,46 di ossigeno, o 100 parti del primo si combinano con 16,90 del secondo, per produrlo.

Woehler ha scoperto una combinazione interessantissima di quest' ossido colla soda, la quale si ottiene facendo disciogliere, nel tunstato sodico in fusione, quanto acido tunstico può prendere, e ripristinando la massa al calore rovente col gas idrogeno. Dopo aver disciolto nell'acqua il tunstato neutro non decomposto, la nuova combinazione resta sotto forma di cubi regolari e di scaglie gialle di oro, di uno splendore metallico, e di sorprendente rassomiglianza coll' oro. Questa composizione è d' una inalterabilità ben notabile; non l'acqua regia, non l' acido nitrico o solforico, non le soluzioni alcaline lo decompongono. L'acido idrofluorico solo lo discioglie. Il gas ossigeno, il solfo e il cloro lo decompongono, per via secca, ad una temperatura elevata. Non si può prepararlo, trattando immediatamente la soda coll' ossido tunstico; fu impossibile produrre una combinazione corrispondente colla potassa, o con una delle terre alcaline. È formato di 87,6 parti di ossido tunstico, e 12,4 di soda; in conseguenza, l' ossido vi contiene quattro volte altrettanto ossigeno che la soda.

2°. *Acido tunstico.* Si ottiene bruciando, in vasi aperti, l' ossido tunstico preparato secondo il metodo di Woehler. Quando si preci-

pita, coll' acido nitrico, il tunstato potassico ottenuto fondendo il wolfram colla potassa; l' acido tunstico, che si separa, contiene potassa ed acido silicico. Ma Bucholz fece vedere che, seguendo questo metodo, non si può sbarazzare l' acido dalla potassa e dall' acido nitrico aderenti, e che questo prodotto dev' esser piuttosto considerato come un sursale doppio di potassa con due acidi. Ho trovato che il seguente metodo è più sicuro e più facile per operare la purificazione. Si discioglie l'acido tunstico impuro nel solfoidrato ammonico, si feltra la soluzione, e vi si versa alquanto acido nitrico, il quale forma un precipitato bruno carico di solfido tunstico. Si lava con acqua contenente un poco di acido nitrico (poich' è leggermente solubile nell' acqua pura, proprietà che hanno pure il solfuro di arsenico e il solfuro di molibdeno, preparati per via umida); si disecca poi, e si arroste a dolce calore. Si ottiene l' acido tunstico sotto forma di una polvere pallida d' un giallo di cedro. Sottomesso ad un forte calore diviene d' un verde carico, senza cangiar di peso; esso prende una tinta verde quando si espone, per qualche tempo, all' azione immediata dei raggi solari. Il suo peso specifico è 6, 12. L'acqua non lo discioglie; ma è solubilissimo negli alcali caustici. Quando si versa un acido nella soluzione del tunstato ammonico, il precipitato che si ottiene è un acido doppio, composto di acido tunstico e dell' acido impiegatosi. L' acido solforico forma coll' acido tunstico una massa bianca, insolubile nell' acido libero, e che si può in conseguenza lavare con acqua acida; si discioglie poi facilmente nell' acqua pura, ma si precipita coll' aggiunta d' un acido. La combinazione di acido nitrico e di acido tunstico è d' un giallo di cedro, si discioglie men bene nell'acqua pura che la precedente, e produce una soluzione gialla; è insolubile nell' alcoole. La combinazione dell' acido tunstico coll' acido idroclorico somiglia a quella dell' acido tunstico coll' acido solforico. Io non ho esaminato come si comporti l'acido tunstico cogli altri acidi.

L' acido tunstico contiene 20,23 per 100 di ossigeno, e 100 par-

ti di metallo vi sono combinate con 25,35 di ossigeno, o con una volta e mezzo altrettanto che ve n' ha nell' ossido. La sua capacità di saturazione nei sali neutri è uguale al terzo della quantità di ossigeno che contiene, o di 6,74. Ugualmente che l' acido molibdico, produce, cogli alcali, anche altri sali, nei quali la quantità di ossigeno della base non arriva che alla metà di quella che contiene la base del sale neutro, cioè a 3,37, senza che questi sali sieno perciò dotati di reazioni acide, perchè l' acido tunstico è troppo debole, e si comporta in ciò come l' acido carbonico. Alcuni dei suoi sursali reagiscono come sali acidi; ma la loro composizione non venne per anco determinata.

Quando l' acido tunstico prova una ripristinazione parziale, diviene azzurro come l' acido molibdico: ciò avviene, per esempio, quando si mette lo zinco in un liquore acido contenente l' acido tunstico, oppure facendo passare il gas idrogeno ad un mite calore sull' acido tunstico, od anche quando si decompone, in una storta, il tunstato ammonico colla distillazione. In quest' ultimo caso, si ottiene una polvere d'un bello azzurro d' indaco, ch' è un tunstato tunstico. All' aria libera brucia, e si converte in acido senza molto aumentare di peso. La potassa caustica lo discioglie lentamente, senza residuo, e con formazione di tunstato potassico, venendo l' ossido tunstico ossidato, sotto l' influenza dell' alcali, tanto assorbendo l' ossigeno dell' aria che dell' acqua. Egli è assai verisimile che questo tunstato sia analogo, in quanto alle proporzioni dei suoi principj costituenti, alla combinazione corrispondente che forma il molibdeno; s' è così, risulta di 81,1 parti di acido tunstico, e 18,9 di ossido tunstico, e non gli abbisogna che 1 $\frac{1}{7}$ per cento del suo peso di ossigeno, per convertirsi in acido tunstico. Sovente ne assorbe di meno, perchè contiene d' ordinario alquanto acido tunstico allo stato di miscuglio.

Si riconosce la esistenza dell' acido tunstico nei minerali, dal modo con cui questi si comportano trattati al cannello ferruminato-

rio col fosfato doppio ammonico sodico; questo sale discioglie l'acido prendendo un color giallo, e forma con esso, al fuoco di ripristinazione, un vetro azzurro di una considerabile bellezza. Se coll'acido tunstico v'ha nel vetro silice od allumina disciolta, è difficile ottenere il colore azzurro; ma comparisce di poi quando si fonde nuovamente il globulo con un poco di stagno. Se il minerale, sottomesso all'esperimento, contiene ferro, ottiensi un vetro che, dopo essersi trattato il globulo al fuoco di ripristinazione, diviene di un rosso di sangue col raffreddamento, e prende un color verde quando si fonde nuovamente collo stagno.

Solfuri di tunsteno. Il tunsteno si combina in due proporzioni col solfo, di cui l'una corrisponde all'ossido, l'altra all'acido.

1°. *Solfuro tunstico*. Si ottiene mescendo l'acido tunstico con 6 parti di cinabro, calcando il miscuglio in un crogiuolo, coperto di carbone, poi ricoperto con altro crogiuolo, e riscaldando per mezz'ora fino al rosso bianco completo. Si può anche prepararlo, facendo passare il vapore di solfo oppure il gas solfido idrico sull'acido tunstico contenuto in un tubo di porcellana, riscaldato al rosso bianco. Si ottiene una polvere nera o nera azzurrastra, pochissimo compatta e molle, che si può ridurre colla pressione in una massa coerente, e a cui superficie, polita e dotata dello splendore metallico, è di un grigio di acciajo. Questo solfuro contiene 25,38 per 100 di solfo.

2°. *Solfido tunstico*. Si ottiene discogliendo l'acido tunstico in un solfoidrato, precipitando la soluzione con un acido in eccesso, lavando il precipitato e facendolo diseccare. Questo solfido è di un color bruno epatico, diviene nero diseccandosi, e riprende colla triturazione il suo color primitivo. E' solubile nell'acqua, di maniera che la sua quantità diminuisce continuamente col lavacro, e le acque che ne provengono sono gialle. L'acqua bollente lo scioglie in quantità considerabile, e prende una tinta gialla brunastra; aggiun-

gendo sale ammonico od un acido a questa soluzione, la maggior parte del solfido n' è precipitata. Peraltro un acido non lo rende perfettamente insolubile, ed anche quando si lava con acqua acidulata questa passa sempre gialla attraverso il feltro. Facendolo bollire coll' acido idroclorico, si restringe e diviene di un nero azzurrastro ma nulla perde della sua solubilità nell' acqua. Evaporando una soluzione di solfido tunstico nell' acqua bollente, il liquore si concentra di più in più, finisce coll' intorbidarsi, e depone sugli orli del vase una massa gialla e trasparente, il cui centro diviene di un nero brunastro, che si fende colla diseccazione completa, e si converte in una grossa polvere, men di prima solubile nell' acqua. Facendo bollire il solfido tunstico in una storta con acqua, si svolge alquanto solfido idrico in piccola quantità. E' probabile che il solfido idrico risulti dalla ossidazione del metallo, decomponendosi l' acqua, e questa ossidazione dipenda dalla tendenza che ha l' acido tunstico di combinarsi col solfido tunstico. Infatti, sembra ch' esista un simile composto; perciocchè mescendo un ossitunstato con un solfotunstato, e se ne decomponga un poco mediante un acido, il precipitato contiene acido tunstico e solfido tunstico, quantunque nel liquore esista tuttavia molto solfosale non decomposto. Il colore del precipitato è più pallido che quello del solfido solo; trae un poco al rossastro, nè diviene più carico colla ebollizione nell' acido idroclorico.

Il solfido tunstico, sottomesso alla distillazione, produce dapprima un poco di acqua e del solfido idrico; indi stilla parecchio solfo, e rimane il solfuro tunstico. Si discioglie lentamente nell' ammoniaca e negli alcali caustici fissi; le soluzioni, anche quando contengono un eccesso di alcali, sono di un bruno carico, non acquistano giammai la tinta pura dei solfotunstati, ottenuti cogli ossisali, mediante il gas solfido idrico. I carbonati alcalini disciolgono il solfido tunstico freddo, prendono un color bruno, e si trasformano in bicarbonati; non si svolge acido carbonico che colla ebolli-

zione. I solfoidrati che si fanno digerire con questo solfido ne sono decomposti.

Il solfido tunstico contiene 33,78 per 100 di solfo. Non si pervenne peranche ad ottenere una combinazione di tunsteno analoga al solfido ipermolibdico.

Il tunsteno si combina anche al fosforo; ma questo composto non venne esaminato.

Cloruri di tunsteno. Il cloro si combina, secondo Woehler, in più proporzioni col tunsteno.

1°. *Cloruro tunstico.* Si ottiene riscaldando il tunsteno in una corrente di cloro. Il metallo brucia, e formasi una combinazione di rosso carico che si sublima in aghi dilicati, accumulati gli uni sugli altri. Questo cloruro è fusibilissimo: entra in ebollizione ad una temperatura poco elevata, e si traforma in un gas rosso, di color molto più intenso che quello del gas acido nitroso. L'acqua lo decompone in ossido tunstico, d'un bel bruno-violetto, che si precipita, e in acido idroclorico. La potassa caustica lo discioglie completamente con isviluppo di gas idrogeno; l'ammoniaca lo discioglie anche con isviluppo di piccola quantità di gas, e forma con esso una combinazione gialla, che depone un ossido bruno che si scolorisce quando si riscalda.

2°. *Clorido tunstico.* Si forma riscaldando l'ossido tunstico in una corrente di gas cloro. L'ossido tunstico prende fuoco, lascia un residuo di acido tunstico, e il clorido si sublima in pagliette bianche leggermente giallastre che somigliano all'acido borico naturale. Questa combinazione è volatilissima, si sublima senza fondersi, e produce un gas giallo carico. Ha un odore acido soffocante, e non tarda a trasformarsi nell'acqua, in acido tunstico ed idroclorico. Esponendolo sopra una foglia di platino, alla fiamma della lampana a spirito di vino, il gas che si solleva è decomposto dai vapori acquei della fiamma, e si separa alquanto acido tunstico sotto forma di un fumo lucente che si disperde in fiocchi nell'aria come i fiori di zinco.

3°. Woehler ottenne un terzo cloruro di tunsteno, mescolato col precedente, riscaldando il solfuro tunstico nel cloro. E' di un rosso molto più bello che il primo, e forma lunghi aghi trasparenti, di color rosso carico. E' fusibilissimo, e riprende col raffreddamento la forma di lunghi cristalli. Allo stato di gas è rosso come l' acido nitroso. All' aria si trasforma rapidamente in acidi tunstico ed idroclorico; nell' acqua si tumefà, svolge calore, e si converte al medesimo istante con fischio in acido tunstico ed in acido idroclorico. La differenza ch' esiste fra la sua composizione e quella delle combinazioni precedenti, merita di essere esaminata.

Fluorido tunstico. Si ottiene trattando l' acido tunstico, coll' acido idrofluorico; vi si discioglie difficilmente, specialmente dopo essere stato calcinato. La soluzione è senza colore: diseccato a dolce calore si riduce in una massa gialla che finisce col fondersi e divenire verdastra. Ridotto questo fluorido perfettamente secco, si può calcinarlo in vasi chiusi fino al rosso, senza che svolgasi acido idrofluorico. La massa azzurra o verdastra, che risulta dalla calcinazione, è decomposta dall'acqua; questa discioglie parte dell' acido idrofluotunstico, il quale produce alcuni sali doppii particolari colle basi salificabili, e lascia una polvere bianca, formata di acido o di fluorido tunstici. I sali doppii che l' acido idrofluotunstico forma colle basi hanno una composizione particolare sulla quale mi arresterò maggiormente parlando del sale potassico.

Non si sa sinora come il tunsteno si comporti col carbonio. È probabile che il metallo, descritto al principio di questo articolo, contenga molto carbonio, e che il tunsteno puro riunito in grani colla fusione, sia ancora sconosciuto.

Sono facili le leghe del tunsteno cogli altri metalli; alcune conservano un certo grado di molta maleabilità, per esempio quelle che si formano col piombo e col rame.

Gmelin ha trovato che il tunsteno, anche allo stato di acido, non esercita alcuna azione nociva sulla economia animale.

6. *Dell' antimonio.*

L'antimonio s' incontra in quasi tutt' i paesi. Trovasi talvolta allo stato nativo, tal altra allo stato di ossido, e più di sovente unito al solfo. Le sue miniere sono conosciute da tempo lunghissimo; ma Basilio Valentino è il primo che parli della sua riduzione allo stato metallico. L'antimonio avea siffattamente tratto a sè l' attenzione degli alchimisti, che nessun altro metallo, nè meno il ferro e il mercurio, fu sottomesso a tante prove. Malgrado ciò, le nostre cognizioni sulla natura di questo metallo sono ancora incomplete.

Il metodo seguente è quello per cui si ottiene con più facilità l'antimonio metallico. Si prendono quattro parti di solfuro antimonico, tre di tartaro crudo, una e mezza di nitro, si riducono in polvere finissima, e si uniscono esattamente; la massa si getta per piccole porzioni in un crogiuolo rovente, e dopo la detonazione la si lascia nel fuoco, finchè sia interamente fusa. Piucchè la fusione è rapida, meno antimonio si perde. Si può versare la massa fusa fuori del crogiuolo, gettare il sale sopra una pietra, e colare il metallo fuso, che trovasi al fondo del crogiuolo, in uno stampo di metallo conico, che porta il nome di pratella. Quando si opera sopra piccole quantità, è preferibile lasciar raffreddare la massa intera nel crogiuolo, che poi si rompe per ritrarre il bottone metallico. Il carbonio dell' acido tartrico, e il solfo dell' antimonio si ossidano, nel tempo della ripristinazione, combinandosi coll'ossigeno del nitro che si decompone, e l' antimonio metallico reso libero cadde al fondo della massa salina fusa. Si fa entrare il tartaro nel miscuglio, sì per rendere il sale più fusibile per effetto dell'alcali che rimane, sì per ripristinare, mediante il carbone dell' acido tartrico, una parte di antimonio, ossidatasi per la decomposizione del nitro. La massa salina formatasi contiene un miscuglio di solfato e di carbonato potassici con solfuro di potassio, nel quale trovasi disciolta una notabile porzione di solfuro antimonico.

Esiste anche un altro metodo per estrarre l'antimonio dal solfuro antimonico. Si riscalda un crogiuolo fino al rosso bianco completo; vi si getta una quantità determinata di piccoli chiodi. Allorchè questi hanno acquistata la temperatura del crogiuolo, vi si aggiugne una quantità doppia di solfuro antimonico, si cuopre il crogiuolo, e si fa fondere la massa. Il solfo si combina col ferro, e l'antimonio rimane libero. Il metallo ottenutosi a questa maniera contiene un poco di ferro, e riceve nelle farmacie il nome di *regolo di antimonio marziale*.

Il metallo ottenuto col primo metodo non è puro; esso contiene ferro, solfo, e talvolta vestigie di arsenico. Per averlo allo stato di perfetta purezza, bisogna ridurlo in polvere fina, mescolarlo colla metà del suo peso, o, quand' è impurissimo, con parti uguali di ossido antimonico, e fondere il miscuglio in un crogiuolo. I corpi stranieri che hanno più affinità per l'ossigeno, che non ne ha l'antimonio, si ossidano a spese dell'ossido, e il regolo allora si ottiene puro.

Nello stato di purezza, l'antimonio è di un bianco argentino (quello che trovasi in commercio ha più tosto il colore dello stagno), ha molto splendore, ed una testura raggiante laminare. La spezzatura dell'antimonio, sottomesso alla purificazione ora indicata, è granellosa od a lamine fine, mentre l'antimonio del commercio, ch'è meno puro, è sovente sì lamelloso che le lamine formano quasi delle fessure. È facile ottenerlo allo stato cristallizzato; basta farlo fondere, lasciarlo raffreddare lentamente, e decantare, dopo la solidificazione della superficie, la parte ancor liquida che occupa il centro. La sua forma primitiva è, secondo Hauy, quella dell'ottaedro. Quando si cola in un vase conico per farlo raffreddare, cristallizza in istelle, i cui raggi partono dall'asse del cono. È crudo e facile a ridursi in polvere. Il suo peso specifico è 6,702 a 6,86. Non soggiace ad alcuna alterazione all'aria. Riscaldandolo fino al rosso bianco, distilla; e si calcola a + 425 gradi la temperatura necessaria per fonderlo.

Combinazioni dell' antimonio coll' ossigeno. Riscaldando l' antimonio all'aria, entra in ebollizione, s'infuoca al calore rovente, brucia senza fiamma, con un fumo bianco che si condensa sui corpi freddi circostanti, e vi si depone frequentemente, sotto forma di cristalli bianchi e brillanti, chiamati altre volte fiori d'antimonio o neve d'antimonio. Quando si dirigono i vapori dell' acqua sull'antimonio riscaldato o rovente, assorbe l' ossigeno con esplosione, e passa allo stato di ossido. Allorchè si riscalda un piccolo frammento di antimonio sul carbone, mediante il cannello, finchè il metallo entri in ebollizione, e si lasci allora cadere in terra, il globulo metallico che risplende raggiando, produce una stella luminosa. Questa proprietà dell'antimonio è comune ad altri metalli fusibilissimi e infiammabilissimi, come il bismuto, e specialmente lo stagno. Se si lascia il globulo metallico sul carbone, dopo averlo portato al rosso bianco, brucia con vivacità. Sulle pareti del carbone si depongono alcuni cristalli lamellosi, e formano intorno al globulo una reticella cristallina, attraverso le maglie della quale si vede che il metallo persiste al calore rovente e continua a bruciare.

L'antimonio ha un ossido, ch' è base salificabile, e due acidi. Quando adoprasi l'antimonio come conduttore positivo per iscaricare la pila elettrica attraverso l'acqua, si distaccano, dalla superficie del metallo, alcuni fiocchi grigi la cui quantità aumenta poco a poco. Versando l'acido idroclorico su questi fiocchi, che sembrano essere un *sottossido*, essi cangiano di forma e di volume, si trasformano in antimonio che rimane, e in ossido antimonico che si discioglie nell'acido.

1°. *Ossido antimonico.* Si ottiene ossidando l'antimonio coll'acido nitrico, facendo digerire più volte di seguito coll'acqua il sottosale antimonioso che ne risulta, finchè l'acqua non arrossi più la carta di tornasole. L'ossido si presenta allora sotto aspetto d'una polvere bianca, un poco sucida.

Si ottiene anche decomponendo il cloruro antimonico, al calore

della ebollizione, con un eccesso di carbonato potassico; l'acido carbonico che non si combina coll'ossido antimonico si svolge sotto forma gasosa.

L'ossido antimonico preparato con questo mezzo, non contiene minimamente acqua in combinazione, ma è leggiermente solubile in essa. A temperatura più elevata, acquista un color giallo. Se si prende l'ossido in uno stato più solido e si riscaldi rapidamente uno de' suoi orli in un vase aperto, prende fuoco e brucia come la torba, convertendosi in acido antimonioso. Al calore rovente si fonde e forma un liquido giallo, che cristallizza col raffreddamento, e prende un aspetto grigio di perla. Entra come base in alcuni ossisali: dà origine agli aghi cristallini brillanti, che si sublimano intorno all'antimonio in combustione. Si distingue dagli altri due composti che l'antimonio forma coll'ossigeno, tanto per la facilità con cui si ripristina sul carbone, che per la sua fusibilità e volatilità; poichè esponendolo ad una temperatura bastantemente elevata e in vasi chiusi, ov'esso non può passare ad un grado più elevato di ossidazione, si sublima senza residuo. S'incontra nel regno minerale, ordinariamente allo stato di cristalli scoloriti, della densità di 5,56.

L'ossido antimonico si comporta come un acido debole rapporto agli alcali. Se si versa la potassa caustica sull'ossido antimonico, precipitato dal cloruro col mezzo dell'acqua, una parte dell'ossido si discioglie: la maggior parte perde in pochi istanti la sua forma voluminosa, e si riduce in una polvere fina, grigiastra, cristallina, ch' è una combinazione neutra di ossido antimonico e di potassa, poco solubile nell'acqua. Gli stessi fenomeni avvengono colla soda e coll' ammoniaca.

L'ossido antimonico contiene 15,68 per 100 di ossigeno, ossia 100 parti di antimonio si combinano con 18,59 di ossigeno per produrlo. La sua capacità di saturazione, come acido, è uguale al terzo della quantità di ossigeno che contiene, ossia 5,227.

Quest'ossido entra in varie preparazioni farmaceutiche. Si riguarda come bastantemente puro per servire a quest'uso, quand'è preparato come segue. Si arroste il solfuro di antimonio, finchè tutto il solfo sia abbruciato; poi si mesce il residuo con $\frac{1}{2}$ o $\frac{1}{4}$ del suo peso di solfuro antimonico, e si riscalda il miscuglio in un crogiuolo, finchè si fonde; si versa la massa fusa e si polverizza. Bisogna che sia cristallina e non vetrosa nella sua spezzatura, poichè, nel caso contrario, l'ossido contiene alquanto solfuro. In questa operazione, il solfuro antimonico si trasforma coll'arrostimento in acido antimonioso, il quale si riduce allo stato di ossido, quando si fa fondere col solfo.

2°. *Acido antimonioso.* Si ottiene ossidando l'antimonio coll'acido nitrico, evaporando la massa fino a secchezza, e calcinando il residuo, oppur anche arrostendo il solfuro antimonico. Esso è d'un bianco di neve, ma prende una tinta gialla quando si riscalda. È infusibile e fisso. La sua ripristinazione si opera molto più difficilmente che quella dell'ossido antimonico; riscaldato al cannello sul carbone si volatilizza nella fiamma interna, senza produr globuli metallici, perchè il metallo passa allo stato di vapore a misura che si ripristina. Quando si fonde sul carbone colla potassa, si può ottenere il metallo ripristinato sotto forma di globuli. Fuso in un crogiuolo di Hesse, colla potassa caustica o col carbonato potassico, si combina coll'alcali, e quando si discioglie la combinazione nell'acqua e vi si aggiunge un acido, formasi un precipitato bianco ch'è l'acido antimonioso acqueo. Questo arrossa la carta di tornasole, abbandona per l'azione del calore 5,26, per 100 di acqua, e perde la proprietà di reagire a somiglianza degli acidi. L'acido antimonioso acqueo viene disciolto dall'acido idroclorico, ma in seguito si precipita, o dopo qualche tempo, quando si diluisce con acqua la soluzione. È insolubile nell'acido nitrico; l'acido solforico concentrato lo discioglie in piccola quantità.

L'acido antimonioso contiene 19,87 per 100 di ossigeno, e la

sua capacità di saturazione e il quarto di questa quantità d'ossigeno, ossia 4,97. In quest' acido 100 parti di metallo sono combinate con 24,9 di ossigeno; vale a dire con una volta un terzo altrettanto che nell' ossido. Mescendolo esattamente con antimonio, e riscaldato il miscuglio in vaso chiuso, si riduce allo stato di ossido, si fonde, e si combina con un terzo di antimonio, più che non ne conteneva prima.

3°. *Acido antimonico.* Si prepara disciogliendo l'antimonio nell'acqua regia, evaporando la soluzione fino a secchezza, aggiungendo al residuo alquanto acido nitrico concentrato, e riscaldando la massa ad una temperatura che deve arrivare al rosso, finchè tutto l' acido nitrico ne sia scacciato. Si presenta allora sotto forma di una polvere color giallo pallido, o, quando ritiene acido nitrico, giallo carico.

L' acido antimonico è insolubile nell' acqua, ed è senza sapore. Non decompone i carbonati alcalini per via umida, ma si combina coi loro alcali, e ne scaccia l'acido carbonico, riscaldandolo con essi. È solubile nella potassa caustica bollente: gli acidi precipitano dalla dissoluzione una polvere bianca, ch' è acido antimonico acquoso, il quale arrossa la carta di tornasole, e si discioglie, senza il soccorso del calore, nell'acido idroclorico, nonchè negli alcali caustici. La soluzione nell' acido idroclorico produce in seguito, o dopo qualche tempo, un precipitato, quando si diluisce con piccola quantità di acqua, ma se vi si versa molta acqua in una volta, resta limpida, secondo L. Gmelin; il che non avviene colla soluzione di acido antimonioso.

Si ottiene anche l'acido antimonico acquoso precipitando coll' acqua la soluzione di antimonio nell' acqua regia, o facendo detonare l' antimonio con quattro volte il suo peso di nitro, e lavando la massa prima con l' acqua, poi coll' acido nitrico. A un dolce calore, l'acido acquoso abbandona la sua acqua, che è 5,09 per 100 del suo peso; nel tempo stesso il suo colore diviene di un

giallo citrino pallido puro, e perde la proprietà di arrossare la carta di tornasole. Riscaldandolo fino al rosso, svolge alquanto ossigeno, e si converte in acido antimonioso.

L'acido antimonico contiene 23,66 per 100 di ossigeno, ossia 100 parti di metallo assorbono 31 di ossigeno, per produrlo, cioè una volta e due terzi altrettanto che l'ossido. Dietro ciò, le quantità di ossigeno nei tre gradi di ossidazione, stanno fra loro come i numeri 3, 4, 5. La capacità di saturazione dell'acido antimonico è e uguale al quinto della quantità d'ossigeno che contiene, cioè 4,732.

Alcuni antimoniati ed alcuni antimoniti, esponendoli ad un leggero calor rosso dopo averne scacciata l'acqua di cristallizzazione, producono un fenomeno di luce viva e passeggiera, assolutamente come provassero una vera combustione; ma il loro peso non viene cangiato. Il loro colore, prima carico, diviene chiaro quasi bianco, e gli acidi, che gli decompongono con facilità, più non gl'intaccano. Avviene in tal caso il fenomeno già da noi descritto quando si trattò dell'ossido cromico e della zirconia. L'esperienza riesce sovrattutto cogli antimoniati rameico, cobaltico e zinchico.

Solfuri di antimonio. L'antimonio si combina in tre proporzioni col solfo.

1°. *Il solfuro antimonico*, chiamato anche, forse a più giusta ragione, *solfido iparatimonioso*, s'incontra interamente formato in natura, e costituisce la miniera di antimonio la più abbondante. Si può prepararlo artifizialmente coll'antimonio e col solfo: tale combinazione è accompagnata da debole sviluppo di luce. Si ottiene anche mescendo l'ossido antimonico o l'acido antimonioso con parti eguali di solfo, e riscaldando il miscuglio: si svolge allora alquanto acido solforoso e rimane il solfuro. Per isbarazzare dalla roccia il solfuro antimonico del commercio, s'introduce il minerale in mezzine di gres, che si collocano sopra altre mezzine seppellite in terra. Si dà fuoco alle mezzine superiori; il solfuro fuso cola per un

foro praticato al fondo, nelle mezzine inferiori, mentre il sasso non fuso rimane nelle superiori. Il prodotto ottenuto è messo in commercio sotto il nome di *antimonio crudo*. Questo è un solfuro antimonico impuro, che contiene quasi sempre un solfuro di piombo, un solfuro di ferro, e assai sovente dell' arsenico.

Il solfuro antimonico ha un colore grigio carico, uno splendore metallico, e una spezzatura cristallina a raggi. Triturato, si ottiene una polvere di un rosso brunastro, se il solfuro è puro; la polvere di quello di commercio è quasi sempre nera. E' fusibilissimo; bolle a un' alta temperatura, quando si riscalda in vasi chiusi distilla senza venire alterato. L' acido idroclorico concentrato lo discioglie mediante il calore, con isviluppo di gas solfido idrico, che viene assorbito, senza residuo dalla potassa. La sua composizione è in conseguenza proporzionale a quella dell'ossido: di maniera che deve contenere 27,23 per 100 di solfo.

Si combina come solfobase con alcuni solfidi; ma ha una maggiore tendenza ad unirsi alle solfobasi e produrre dei solfosali che noi chiamiamo *iposolfantimoniti*, alcuni dei quali s'incontrano in natura.

Il solfuro antimonico può essere ottenuto per via umida, precipitando una soluzione di tartaro emetico (tartrato antimonico e potassico) col mezzo del gas solfido idrico, o di un solfoidrato, che converte l'ossido contenuto nel sale in solfuro metallico: allora presentasi sotto forma di una massa fioccosa, rossa di fuoco. Il solfuro antimonico è solubile nella potassa caustica o nei solfoidrati, ma in quantità ben più grande quando il dissolvente è bollente che quando è freddo: così la dissoluzione, saturata al punto di ebollizione, lascia deporre, col raffreddamento, una gran parte del solfuro antimonico sotto forma d'un precipitato bruno intenso, conosciuto in farmacia sotto il nome di *Kermes minerale*, che a torto fu riguardato come una combinazione di solfido idrico e d'ossido antimonico. La maniera seguente è la migliore per prepararlo: si prende una parte di carbonato potassico puro, lo si mesce

con due parti e due terzi di solfuro antimonico ridotto in polvere fina; si introduce il miscuglio in un crogiuolo, che si ricuopre, e lo si fa riscaldar lentamente fino a tanto che la massa coli tranquillamente senza bollire. In tal caso, una porzione dell' antimonio si ossida decomponendo l' alcali, formasi un antimonito potassico, e nel tempo stesso una combinazione di ossido e di solfuro antimonici, della quale parlerò ben tosto più a lungo. Simultaneamente, il solfo ch' era prima unito alla porzione di antimonio ossidatosi, si combina col potassio, per produrre un solfuro potassico, il quale, combinandosi col rimanente del solfuro antimonico impiegato, produce un solfosale, in cui l' antimonio contiene tre volte altrettanto solfo che il solfuro potassico. Questa massa è fusibilissima, si solidifica in un corpo di color bruno epatico, chiamato fegato di antimonio, che attrae l' umidità dell'aria. L'acqua decompone il solfosale e si carica di solfuro potassico, il quale discioglie una porzione di solfuro antimonico tanto più grande che il liquore è più concentrato, e più ne discioglie alla temperatura dell' ebollizione che a freddo. Perciò si fa bollire la massa con acqua, e si versa bollente sopra un feltro prima riscaldato a + 100 gradi. Il liquore è limpido, poco o nulla colorito, ma s'intorbida in pochi istanti, e lascia deporre il solfuro antimonico, o *Kermes*, sotto forma di leggieri fiocchi bruni, che si raccolgono poi sopra un feltro per lavarli. Facendo bollire il liquore, da cui si è precipitato il Kermes, col residuo non disciolto, ne discioglie una nuova porzione che si depone ancora col raffreddamento, e si può così continuare finchè più non rimanga che il composto di ossido e di solfuro antimonici, insolubili in questo liquore. Il solfuro antimonico così preparato, per via umida, o Kermes minerale dei farmacisti, è assai spesso impiegato in medicina come medicamento interno.

Il precipitato, che il gas solfido idrico forma nei sali antimonici, avendo un colore ben diverso da quello del Kermes, si fecero molte ricerche per iscuoprire la cagione di questa differenza. Al-

cuni Chimici la attribuiscono a ciò che il Kermes contenga un ossido antimonico combinato col solfuro, e si appoggiano sull' osservazione che l' acido tartrico ne separa alquanto ossido antimonico; ma ciò solo accade a proporzione che contiene un ipoantimonito potassico. La sola differenza da me trovata, consiste in ciò, che il Kermes contiene sempre una piccola quantità di solfobase alcalina di cui non si può privarlo col lavacro, che sembra in conseguenza necessaria alla sua formazione.

Se si versa poco a poco un acido nel liquore, da cui si è deposto il Kermes col raffreddamento, si ottiene, al primo istante, un precipitato più chiaro, che, dopo alcuni momenti di riposo, diviene di un bruno carico e perfettamente simile al Kermes, col quale infatti è identico nella sua composizione. Se si feltra il liquore immediatamente dopo che si è riunito questo precipitato, punto che non è del tutto facile a cogliersi, e vi si versi una nuova dose di acido, si ottiene un precipitato chiaro d' un giallo intenso o d' un rosso di fuoco e svolgesi infine alquanto gas solfido idrico. Questo precipitato rosso costituisce un grado più elevato di solforazione dell' antimonio ch' è proporzionale all' acido antimonioso; è prodotto dalla decomposizione che il gas solfido idrico fece provare all' acido antimonioso contenuto nel liquore, perchè, quando questo era esposto al contatto dell' aria, si è ossidata una parte di potassio, il cui solfo si combinò con una porzione del solfuro potassico, che trovasi allora contenere un eccesso di solfo: questo eccesso si combina al momento della precicipitazione col solfuro antimonico, e lo fa passare ad un più alto grado di solforazione.

Facendo fondere il solfuro antimonico col carbonato potassico, il solfuro potassico si forma in conseguenza dell' ossidazione dell' antimonio, decomponendo l' alcali, e non in conseguenza dell' ossidazione del solfo; dovrebbesi dunque attendere che la soluzione precipitata da un acido non isvolgesse solfido idrico, perchè questo gas sarebbe completamente decomposto dall' ossido antimo-

nico e dall'acido antimonioso. Ma abbiamo veduto che la combinazione di ossido antimonico e di potassa è poco solubile; che la maggior parte dell'antimonito potassico è insolubile in un liquore alcalino; e che, quando si discioglie il kermes, resta una combinazione d'ossido e di solfuro antimonico, che non è solubile minimamente nell'acqua. L'assenza di queste sostanze nel liquore è cagione che la quantità di solfido idrico, necessaria per la loro decomposizione, si svolge sotto forma di gas. La formazione dell'acido antimonioso, in questa operazione, dipende da due circostanze: all'aria libera, dall'eccesso dell'ossigeno, e, in vasi chiusi, perchè si separa una porzione di antimonio metallico, che trovasi, sotto forma di regolo, al fondo della massa fusa; poichè l'antimonio non può trasformarsi, a spese della potassa, che in ossido, e non in acido antimonioso; perch'esso non può cedere al potassio tutto il solfo corrispondente alla quantità di ossigeno, di cui l'antimonio abbisogna per costituirsi allo stato di acido antimonioso. Quando si opera in un vase chiuso, con un solfuro antimonico, contenente, per esempio, solfuro piombico, l'antimonio ripristinato contiene un pocodì piombo, perchè il piombo cede il suo solfo al potassio, e prende in iscambio l'antimonio che si è separato. Facendo fondere il solfuro antimonico in vasi chiusi con una quantità di carbonato potassico molto maggiore di quella che può decomporre, il solfuro antimonico si discioglie allora completamente nell'acqua unitamente al solfuro potassico, e resta una polvere gialla che, quando si è adoprato un solfuro antimonico impuro, ha un color giallo carico, rosso o bruno. Questa polvere è la combinazione di ossido e di solfuro antimonico di cui ho parlato. Se in questo caso il solfuro antimonico passa totalmente nella soluzione, ciò dipende da due cagioni: la prima, che allora il solfuro potassico si combina con una piccola quantità di solfuro antimonico: la seconda, che il solfuro antimonico, come vedremo più lungi, è per sè stesso solubile nel carbonato potassico.

Il carbonato potassico ed il solfuro antimonico si fondono insieme in ogni proporzione, e quando il solfuro è molto in eccesso, si ottiene una massa metallica grigia, brillantissima, a spezzatura liscia, che produce una polvere rossa bruna, e non si discioglie nell'acqua. Si può considerar questa massa come formata di solfido ipoantimonioso in eccesso e d'iposolfantimonito potassico.

Quando si mette un pezzo d'idrato potassico sopra un piccolo pezzo di solfuro antimonico e si umettano ambidue coll'acqua, si combinano dopo qualche tempo con isviluppo di calore, ed il solfuro antimonico diviene giallo in tutta la sua massa, o bruno giallastro quando contiene del piombo. Se si aggiunge una maggior quantità di acqua, vi si discioglie una combinazione di solfuro antimonico e di solfuro potassico, e o,49 del peso dell'antimonio impiegato restano sotto forma d'una polvere gialla chiara, che gli antichi chimici chiamavano *zafferano d'antimonio* (crocus antimonii). La materia disciolta non viene precipitata, nè pel raffreddamento, nè per l'aggiunta dell'acqua, quando contiene un eccesso di alcali; bensì gli acidi la precipitano, col fenomeno di cui ho parlato precedentemente. Quello che non è stato disciolto è un miscuglio di due sostanze; cioè, d'una combinazione di ossido antimonico e di potassa, con una combinazione di ossido e di solfuro antimonici. Riscaldando questo miscuglio in vasi chiusi, si fonde e produce un vetro giallastro limpido. Quando si tratta con una lisciva debole di potassa caustica, si discioglie poco a poco in totalità, ma non viene alterato colla digestione in una lisciva più forte. L'acido idroclorico, tanto diluito di acqua che non disciolga il solfuro antimonico, discioglie la combinazione dell'ossido antimonico colla potassa, e toglie allo zafferano (cioè a dire alla combinazione di ossido e di solfuro antimonici) una parte dell'ossido senza che il colore del composto ne sia cangiato. Ma se poi vi si versa alquanto solfoidrato ammonico, si converte di nuovo e intieramente in solfuro antimonico (kermes), di cui prende il color bruno rossastro. Trattato coll'acido idroclorico concentrato, si discioglie facilmente e senza residuo, con isviluppo di

ne nè antimonio ossidato nè solfuro potassico. Non si può dunque considerarlo che come una semplice dissoluzione. Questo metodo di preparare il Kermes era prescritto altre volte nella farmacopea svedese; ma venne abbandonato, poichè, colla stessa quantità di materie ne produce molto minor quantità di quello che colla fusione.

Dietro Cluzel, questo metodo può rendersi più produttivo, prendendo una parte di solfuro antimonico ridotto in polvere fina, 22 $\frac{1}{2}$ di carbonato sodico cristallizzato, e 250 di acqua; facendo bollire il miscuglio per mezz'ora od al più $\frac{1}{4}$ d'ora, feltrando il liquore in un imbuto prima riscaldato e ricevendolo in un vase caldo. Il precipitato si lava con acqua bollente; e viene prescritto da Cluzel di diseccarlo ad una temperatura che non sorpassi i + 25 gradi.

Finalmente, Fabroni il giovane ha indicato una maniera di preparare il Kermes, la quale dimostra nel tempo stesso che questo prodotto non può contenere ossigeno. Si introduce, in un crogiuolo di Hesse, un miscuglio polverizzato di 3 a 4 parti di tartaro crudo ed 1 parte di solfuro antimonico, si riscalda la materia finchè non si scorge più fumo, il quale proviene dalla decomposizione dell'acido tartrico. Si polverizza la massa dopo il suo raffreddamento, e si discioglie nell'acqua bollente, come venne superiormente prescritto. Secondo Fabroni, si otterrebbe così più Kermes, con minor spesa, di quello che coi metodi precedenti. Quest'operazione differisce da quelle descritte, poichè in tal caso il carbone è quello che ripristina il potassio, e questo si solfora a spese d'una porzione del solfuro antimonico; di maniera che non si forma nè zaffrano, nè ipoantimonito potassico. Per altro si può domandare, con ragione, se la presenza d'una certa quantità di questi ultimi prodotti non renda il Kermes più efficace?

La preparazione del Kermes minerale, o solfuro antimonico, per via umida, venne già descritta da Lamery; il governo francese avea acquistato il segreto di prepararlo, nel 1720, da un chirurgo dotto La Ligerie.

L'antimonio ha meno affinità pel solfo che la più parte degli altri

metalli. Perciò adoprasi da lungo tempo il solfuro antimonico per purificar l'oro; i metalli stranieri si solforano, e l'antimonio si fonde coll'oro. Gli alchimisti davano al solfuro di antimonio il nome di *lupus metallorum*, alludendo essi a questa proprietà. Nelle officine, si riduce il solfuro antimonico in polvere fina, per usarlo come medicamento. Chiamasi allora *antimonio preparato*.

Il solfuro antimonico è decomposto, quando si espone al calore rovente; il solfo si ossida, e il metallo si converte in acido antimonioso impuro. Per operare questo arrostimento, si riscalda il solfuro, ridotto in polvere finissima, in tegame di terra non verniciato, mescolando continuamente con una bacchetta di terra da pipe; il calore deve essere così temperato che la massa non si fonda. Se si fondesse, converrebbe freddarla e polverizzarla di nuovo : verso la fine della operazione si può aumentare la temperatura, senza temere che la massa si fonda; quando non si sente più odore di acido solforoso, l'arrostimento è compiuto. Ne risulta una massa grigia, formata di acido antimonioso, di residui accidentali d'ossido antimonico, e di solfuro indecomposto. Se s'introduce in un crogiuolo il solfuro antimonico di cui non sia terminato l'arrostimento, e si riscaldi fino al rosso, si ottiene una massa fusa, di spezzatura vetrosa, di color bruno più o meno carico ch'è talvolta affatto trasparente, conosciuta in farmacia sotto il nome di *vetro d'antimonio*. Per lungo tempo si riguardò questo corpo come un grado particolare di ossidazione dell'antimonio, finchè Proust fece vedere che era un composto di ossido e di solfuri antimonici, sostanze che si possono fondere insieme in qualunque proporzione perchè già non si decompongono scambievolmente. Per provare che l'antimonio vi si trova allo stato di metallo, e non allo stato di sale, come base d'un solfato o d'un solfito, riferisce, che quando si fanno fondere ventiquattro parti di ossido antimonico con una di solfo, si svolge dell'acido solforoso, mentre l'ossido è convertito in solfuro del solfo, e si ottiene un bellissimo vetro limpido, d'un rosso di rubino. Se invece d'impiegare il solfo puro adoprasi il solfuro antimonico, questo viene disciolto dall'ossido, e si ot-

tiene il medesimo vetro rosso, senza il menomo sviluppo di gas. Ne segue che, nelle officine, qnando si è troppo arrostito il solfuro antimonico, e che si è totalmente ossidato, si costuma di rimediarvi, aggiungendo $\frac{1}{10}$ fino ad $\frac{1}{8}$ di solfuro antimonico, il quale si polverizza, si mesce bene coll'ossido, e dopo si fa fondere il miscuglio. Più che si aggiunge solfo e solfuro antimonico, più il vetro rosso è di color carico. Impiegando una parte di solfo e tre parti di ossido, si ottiene un vetro quasi nero; e quando la quantità del solfo è la metà dell' ossido questo si riduce totalmente allo stato di solfuro. Le farmacopee domandano che il vetro di antimonio sia chiaro e trasparente. Quando l'arrostimento non fù abbastanza innoltrato, la massa contiene sovente troppo solfuro antimonico, e allora è di un bruno carico poco trasparente Si prescriveva l'uso del vetro di antimonio per preparare il tartaro emetico, poichè si riguardava come un grado particolare di ossidazione; ma quello che lo rende proprio a questo uso si è che gli acidi coi quali si mette in digestione gli tolgono una parte dell'ossido, e lasciano del *zafferano d' antimonio.*

Questo zafferano è una combinazione in proporzioni definite, che dipende dall' affinità dell' ossido pel solfuro; in vece, il vetro di antimonio non è che un miscuglio del zafferano coll'ossido in eccesso, quando è bello e trasparente, oppure col solfuro in eccesso, quando è nero ed opaco. Questa combinazione, cioè il zafferano trovasi in natura, sotto forma di aghi cristallini; ha ricevuto il nome di antimonio ossidato solforato (Rothspiessglanzerz). Dietro le esperienze di Enrico Rose la sua composizione è tale, che un terzo dell' antimonio vi si trova combinato coll' ossigeno allo stato di ossido, e due terzi col solfo allo stato di solfuro: in conseguenza è formato di 76,25 parti di antimonio, 19,02 di solfo, e 4,73 di ossigeno, o di 66,69 parti di solfuro, e 33,41 di ossido per 100. Se si mesce il solfuro antimonico precipitato col cloruro antimonico diluito nell' acido idroclorico debole, e si aggiunga dell' acqua al miscuglio, finchè l' ossido antimonico comincia a precipitarsi, questo si combina col solfo, e

di bruno ch'era, diviene giallo in tutta la sua massa. Se si fa digerire il solfuro antimonico coll'acido idroclorico, finchè non si svolga più gas solfido idrico, e che dopo qualche tempo si aggiunga alquanta acqua al miscuglio, si ottiene un precipitato giallo, la cui composizione è la stessa. Esistono anche varii metodi per preparare il zafferano di antimonio per via secca. Si uniscono, per esempio, parti eguali di nitro e di solfuro antimonico, e si brucia il miscuglio, per piccole porzioni, in un mortajo di ghisa riscaldato: la massa finisce col riscaldarsi al punto di fondersi. Dopo il raffreddamento si trovano due strati, di cui il superiore è fegato di antimonio; l'inferiore è una massa nera, che contiene una porzione della materia che costituisce lo strato precedente, più la combinazione che chiamiamo zafferano. Dopo di averla spogliata col lavacro delle parti solubili nell'acqua, resta una polvere d'un bruno di zafferano, conoscinta sotto il nome di *zafferano d'antimonio lavato*. È formata, secondo Proust, di circa una parte di ossido e due parti di solfuro; ma contiene nel tempo stesso la combinazione insolubile di ossido antimonico e di potassa, per la qual ragione abbandona più facilmente agli acidi l'ossido antimonico di quello che il vetro di antimonio. Il solfuro antimonico e l'iodo si combinano facilmente, secondo Henry figlio e Garot; si uniscono questi due corpi, bene disseccati, a parti uguali, s'introduce il miscuglio in un piccolo matraccio di vetro, e si sublima, in bagno di sabbia, a dolcissimo calore. Si forma un gas rosso, il quale si condensa, alla parte superiore del matraccio, in pagliette brillanti, trasparenti, di un rosso di papavero. Queste pagliette si fondano e si sublimano una seconda volta quando si espongono a un dolce calore; ma quando si riscaldano rapidamente con forza, esse si decompongono assorbendo l'ossigeno dell'aria; il iodo si sublima, il solfo e l'antimonio si ossidano. Il gas cloro le decompone ugualmente. L'azione immediata dei raggi solari non le altera. Esse hanno un sapore piccante, disaggradevole e un odore che ripugna. L'acqua le decompone: trovasi disciolto in essa dell'acido idroiodico, e si depone un miscuglio di ossido antimonico e di solfo.

L'alcoole e l'etere tolgono dell'iodo a questa combinazione e ne separano una polvere gialla. L'acido solforoso ed il gas solfido idrico non esercitano alcuna azione sopra di essa. Gli acidi diluiti di acqua e gli alcali la decompongono, per l'azione dell'acqua; poi la reazione sui corpi resi liberi si esercita come negli altri casi. Sembra risultare dalle analisi di Henry e Garot, che sia composta di solfuro antimonico e di una quantità di iodo eguale a quella che l'antimonio senza solfo avrebbe assorbita. Dietro ciò, 100 parti ne contengono 23,2 di antimonio; 8,6 di solfo e 67,9 di iodo. Si potrebbe chiamarla iodosolfuro antimonico.

2°. *Solfido antimonioso.* Si ottiene disciogliendo l'antimonito potassico nell'acido idroclorico, diluendo la soluzione con molta acqua, e facendo passare una corrente di gas solfido idrico attraverso il liquore. Il precipitato è di un rosso di fuoco, e somiglia talmente a quello che formasi quando si decompone un sale a base di ossido antimonico, alla stessa maniera, che non si saprebbe distinguere l'uno dall'altro al semplice aspetto. Diseccato e sottomesso all'azione del calore, abbandona del solfo, e si trasforma in solfuro antimonico. L'acido idroclorico bollente lo discioglie con isviluppo di gas solfido idrico e con deposizione di solfo. E' composto di 66,72 parti di antimonio e 33,28 di solfo.

Enrico Rose fece vedere, che quando si aggiunge l'acido tartrico alla soluzione di antimonito potassico nell'acido idroclorico, e si precipiti il liquore col gas solfido idrico, si ottiene un grado ulteriore di solforazione, di cui le cagioni non sono ancora ben conosciute.

3°. *Solfido antimonico.* Si prepara trattando, col gas solfido idrico, il clorido antimonico (il quale corrisponde per la sua composizione all'acido antimonico), od anche l'acido antimonico acquoso. Ha un color rosso molto più pallido che quello dei due precedenti, e costituisce il solfo dorato d'antimonio di varie farmacopee tedesche. La maniera più utile di ottenerlo, per l'uso della farmacia, consiste a fondere insieme quattro parti di carbonato potassico, cinque di solfuro antimonico, ed una di solfo; si fonde la massa, si tratta coll'acqua bol-

lente: poi si precipita la soluzione con acido solforico diluito. Non si sa con certezza se questo grado di solforazione sia una vera combinazione, o soltanto un miscuglio di corpi precipitati simultaneamente, imperciocchè questa preparazione farmaceutica, quando la si fa bollire con olio di terebintina, abbandona una porzione di solfo. E' composto di 61,59 di antimonio, e 38,41 di solfo per 100.

Fosfuro di antimonio. Esso è bianco, dotato di splendore metallico e di una spezzatura laminosa. Si fonde facilmente, e brucia all' aria con una fiamma verdastra e un fumo bianco.

Finora non si conosce alcuna combinazione dell'antimonio col carbonio.

Ruhland pretende che si formi un *idruro di antimonio* quando si adopera l' antimonio come conduttore negativo per decompor l'acqua col mezzo della pila; in tal caso si distacca dalla superficie del metallo una materia bruna, che è l' idruro di antimonio. Questo punto merita un esame ulteriore.

Le combinazioni dell' antimonio col cloro, col iodo e col fluoro verranno descritte all' articolo dei sali di questo metallo.

Combinazioni dell' antimonio coi metalli. Si ottiene il *seleniuro antimonico* facendo fondere l' antimonio col selenio; la massa si riscalda ordinariamente al punto di divenir rossa, e il selenio sovrabbondante distilla. Il seleniuro antimonico rassomiglia al solfuro, entra in fusione al calore rovente, e produce col raffreddamento una massa metallica, d'un grigio plumbeo, e di spezzatura cristallina. Riscaldata in vasi aperti, una parte del selenio scappa nel tempo dell'arrostimento, e la massa non tarda a coprirsi d'una scoria vetrosa. Si può ottenere questa combinazione per via umida, precipitando una soluzione di tartaro emetico col gas selenido idrico. Il seleniuro antimonico, fuso coll'ossido antimonico, produce alcuni composti che corrispondono al vetro d'antimonio e al zafferano, cui rassomigliano pure per le loro proprietà fisiche. È verisimile assai, che il seleniuro antimonico si comporti cogli alcali assolutamente come il solfuro.

L' *arsenico* e l' *antimonio* formano colla loro unione una massa metallica, grigia e cruda, che trovasi nel regno minerale. Nè l' antimonio nè l' arsenico distruggono le combinazioni che il solfo forma con uno di questi due metalli.

Leghe di *potassio* e di *sodio* coll' antimonio. La combinazione dell'antimonio con questi due metalli si opera facilmente; essa avviene, con isviluppo di luce, all'incirca a quella temperatura in cui l'antimonio comincia a fondersi. Il composto è crudo, non fondesi che al calore rovente, e si decompone all' aria e nell' acqua, lasciando un residuo di antimonio. Secondo l' esperienze di Vauquelin, è facile procurarsi questa lega per esempio facendo un intimo miscuglio a parti eguali di surtartrato potassico e solfuro antimonico puro, o meglio anche di antimonio metallico, e riscaldandolo in un crogiuolo coperto mezz' ora fin al rosso-bianco completo. Raffreddata la massa trovasi al fondo del crogiuolo un regolo, che, immerso nell'acqua, svolge alquanto gas idrogeno, cede della potassa al liquore, e lascia dell' antimonio. Ottiensi la lega di antimonio e di sodio, operando col surtartrato sodico e coll' antimonio. Secondo gli esperimenti di Serullas, queste combinazioni possono pure essere prodotte dal carbonato potassico o sodico, mescolato colla polvere di carbone e coll'antimonio. Meno si prende antimonio, più sono ricche di potassio e di sodio. Serullas fece entrare il rame e l'argento in questo antimoniuro di potassio. La presenza di questi metalli non si oppone alla ripristinazione dell'alcali: riducendo la massa ottenuta in polvere fina, e ponendola sopra una carta riscaldasi, e diviene ben tosto rovente. Il miglior metodo per conservarla consiste nel tenerla sotto l'olio di petroleo; perciocchè il potassio si ossida all'aria. Quando, preparando questa lega, si mette un eccesso di carbone, ottiensi una massa polverosa, che spontaneamente s'infiamma con maggior facilità della lega polverizzata. Secondo Serullas, si può ottenere un piroforo mescendo bene il tartaro emetico con due per $\frac{o}{o}$ di carbone, ed esponendo il miscuglio per due ore in un crogiuolo lutato, a violento calor rosso-bianco. Si lascia freddare la massa nel crogiuolo, e, quand' esce, s'infiamma e brucia

lanciando scintille. Questo piroforo forma d' ordinario una massa coerente. Spesso, ritraendolo dal crogiuolo, non brucia; basta allora porlo a contatto della minore umidità, perchè si accenda detonando, e le particelle, lanciate da tutte le parti, divengano incandescenti. È dunque mestieri non toccarlo coi diti, il cui contatto basta ordinariamente a determinare la esplosione dalla quale potrebbe la persona o le mani restare ferite. Se, prima di aprire il crogiuolo, lo si lascia freddare 5 a 6 ore, il piroforo non s' infiamma che quando s'inumidisce. Se si fa rapidamente cadere il contenuto del crogiuolo in un fiasco a larga apertura, e si otturi, il piroforo conserva per anni interi la proprietà di fare esplosione a contatto coll' acqua. Nessuna di queste leghe si volatilizza al calore rosso bianco.

L' antimonio è usatissimo in medicina, e si tentò ministrarlo un tempo sotto forme diverse e moltiplici delle quali pochissime si conservarono. Le preparazioni di antimonio, prese a certe dosi, agiscono come emetici violenti, che talvolta producono nel medesimo tempo la purgazione; a dosi minori eccitano nausee, rendono facili le espettorazioni nelle malattie di petto, trattengono e favoriscono la traspirazione insensibile. I monaci furono i primi ad usarlo in medicina; spesso ne abusarono impiegando dosi considerevoli, amministrate a caso, che producevano funestissimi effetti; questo avea determinato la facoltà medica di Parigi a proscrivere, per qualche tempo, tali preparazioni. Il nome del metallo è composto dalla greca voce ἀντί, contra, e dalla francese *moine*, monaco.

Nelle arti si usa l' antimonio in lega collo stagno e collo zinco, affine di renderli più duri, e per purificare l' oro; inoltre, è uno dei principali ingredienti della massa metallica, che serve a fondere i caratteri di stamperia.

7. *Del telluro.*

Questo metallo è rarissimo, e incontrasi sempre allo stato metallico nella natura. Fin'ora non si trovò che in alcune miniere d'oro nella Transilvania, ov' è combinato coll'oro e coll'argento, talvolta pure col rame e col piombo. Si scoperse in piccola quantità nella Norvegia unito al selenio e al bismuto. In fine, pare che siasi trovato anche al Connecticut, in America. Muller di Reichenstein lo scoperse nel 1782, e non abbastanza sicuro di sè medesimo, ne inviò un piccolo campione a Bergman, per decidere se era o no antimonio. Bergman trovò che questo matallo non era già l'antimonio; ma non avendone ricevuto che piccolissima quantità, gli fu impossibile determinare le proprietà del nuovo metallo. Questo lavoro non venne eseguito che 16 anni dopo, da Klaproth, quando esaminò quelle miniere. Egli fece conoscere i caratteri del nuovo metallo, e lo disse *telluro.*

Il minerale più ricco di telluro porta il nome di *telluro nativo.* È composto, secondo Klaproth, in 100 parti, di 0,25 di oro, 7,25 di ferro, 92,50 di telluro. Ma questo è il più raro di tutti. Negli altri, il telluro è combinato coll'oro, coll'argento, col piombo, e con un poco di rame e di selenio. Per separarlo dagli altri metalli, discioglesi il minerale nell'acido nitrico, si scaccia l'eccesso di acido evaporando o si satura con un alcali. Si aggiunge al liquore alquanto solfoidrato potassico, o ammonico in eccesso: questo reagente precipita il rame, l'argento e il piombo, e ridiscioglie il telluro, il selenio e l'arsenico. Si lava il precipitato con l'acqua leggermente caricata di solfoidrato. Poi si precipita la dissoluzione dei solfosali con un acido. Lavato il precipitato, se ne può estrarre il solfido arsenioso coll'ammoniaca allungata. Si secca il residuo; si riscalda in una storta a rilento, per iscacciarne il solfuro e il selenio. Si fa fondere ancora una volta, il telluro così ottenuto, nel vuoto, oppure con un poco di ossido tellurico, per isbarazzarlo degli ultimi rimasugli di solfo.

Se si ha un minerale di telluro ricchissimo di oro, si fa disciorre nell'acqua regia; allora la dissoluzione dei solfosali rinchiude anche dell'oro che si precipita col solfuro di telluro. Magnus prescrisse, in tal caso, il metodo di purificazione seguente. Si fa detonare il solfuro di telluro col nitro, si discioglie la massa salina nell'acqua che s'impadronisce del solfato, del seleniato, dell'arseniato, e di un poco di tellurato potassici, mentre la maggior parte del tellurato rimane coll'oro senza disciorsi. Si fa fondere questo residuo con un poco di carbonato potassico, o si discioglie il tellurato potassico nell' acqua che lascia l'oro. Si versa l'acido solforoso nella dissoluzione; si fa bollire: il telluro metallico si precipita in fiocchi neri. Si lava; si fa fondere, affine di riunirlo in una massa coerente. La dissoluzione della massa salina, ottenuta dalla detonazione col nitro, si rende acida, si precipita col gas solfido idrico. L'arsenico e il telluro si solforano e si precipitano. Si separano mediante l'ammoniaca caustica, e si procede come fu detto di sopra.

Allo stato di purezza perfetta il telluro è di un bianco argentino e brillantissimo. È crudo, cristallino, di spezzatura laminare, facile a ridursi in polvere: più cattivo conduttore della elettricità che l'antimonio e il bismuto; ma migliore della pirite e del surossido manganico. Klaproth trovò il suo peso specifico di 6,115; Magnus di 6,1379. E' all'incirca fusibile quanto l'antimonio, comincia a bollire ad una temperatura più elevata, e può essere stillato. Allo stato di gas ha, secondo Magnus, un odore particolare che nulla somiglia a quello dell'ossido selenico. Il telluro possede quel genere di solubilità nell'acido solforico, che distingue i corpi basigeni (eccettuato l'ossigeno); vale a dire la proprietà di disciogliersi senza venire ossidato. Se si mesce l'acido solforico concentrato con telluro in polvere, ne discioglie una parte, e piglia un bel colore rosso porporino. In questa dissoluzione il metallo non si trova allo stato di ossido; coll'acqua può esserne precipitato allo stato metallico. A temperatura elevata si discioglie ossidandosi, e svolge alquanto acido solforoso; ma allora la dissoluzione è senza colore, e contiene alquanto solfato tellurico.

Il telluro viene pure ossidato e disciolto dall'acido nitrico.

Ossido tellurico. Non si conosce fino al presente che un solo grado di ossidazione del telluro che ottiensi, ossidando il metallo all'aria libera, oppure disciogliendolo nell'acido nitrico. Quando riscaldasi il telluro all'aria libera, si accende e brucia con una fiamma viva, azzurra, verdastra sugli orli: nel tempo stesso spande un fumo bianco, denso, che ha un debole odore acidulo, se il metallo è puro; ma spande l'odore di rapa marcita quando il telluro contiene selenio, ciocchè accade sovente. Klaproth riguardava quest'odore come una proprietà caratteristica del telluro. Ma quello che estraesi dall'oro grafico (combinazione naturale di questo metallo coll'oro e coll'argento) non la possede.

L'ossido tellurico il più puro è quello che ottiensi sciogliendo il metallo nell'acido nitrico, evaporando la dissoluzione e calcinando lentamente il residuo. Precipitandolo dalla dissoluzione con un alcali, combinasi ad una parte di quest'ultimo. L'ossido tellurico, ottenuto colla precipitazione, è bianco e polveroso. L'ossido fuso è senza colore e limpido; ma, dopo il raffreddamento, ha una tinta gialla di paglia, ed una spezzatura cristallina e raggiata. Riscaldato fino al rosso si volatilizza facilmente. Sotto questo rapporto somiglia all'ossido antimonico, essendo questo però più volatile: e quando, negli assaggi al cannello, si riscalda di nuovo la parte in cui l'ossido si depose, l'ossido antimonico si volatilizza, lasciando un vuoto, mentre l'ossido tellurico forma alcune piccole goccie senza colore, le quali si volatilizzano solo ad una temperatura ancor più elevata. Si possono del pari distinguere questi due ossidi, perciocchè l'intonaco lasciato dall'antimonio sul carbone sparisce nel fuoco di ripristinazione senza colorire la fiamma, o colorendola in azzurro; mentre, al contrario, l'ossido tellurico comunica un bellissimo color verde agli orli della fiamma.

L'ossido tellurico ha la doppia proprietà di formare alcuni sali colle basi salificabili come acido, e cogli acidi come base. Contie-

ne, 19,81 per cento di ossigeno, e la sua capacità di saturazione, come acido, è uguale alla metà della quantità d'ossigeno che contiene, vale a dire a 9, 935. Si ottengono alcuni tellurati trattando l'ossido tellurico con un alcali, e precipitandolo da questa combinazione per doppia decomposizione. Questi sali non furono quasi mai studiati fin'ora.

Tellurido idrico (gas idrogeno tellurato). Allorchè si fa fondere il telluro collo zinco o collo stagno, e si versa l'acido idroclorico sul miscuglio, sviluppasi un gas, che rassomiglia talmente al gas solfido idrico, che si stenderebbe a distinguerlo dall' odore. Questo gas arrossa la carta di tornasole, si discioglie nell'acqua e produce alcuni sali particolari combinandosi colle telluribasi alcaline. E' un tellurido idrico. La sua soluzione nell'acqua è limpida, ma quando si mette in contatto coll'aria o col cloro, si decompone, acquista un color bruno, e lascia deporre alquanto telluro, che si ridiscioglie quando aggiungesi in seguito una maggior quantità di cloro con cui forma un cloruro tellurico. Il tellurido idrico ha tutte le proprietà del solfido idrico. Al pari di quello ripristina tutte le dissoluzioni metalliche, producendo una lega di telluro e del metallo disciolto. Quando si mette in contatto cogli alcali, o colle terre alcaline, essi ne son decomposti, e formansi alcuni tellururi metallici solubili nell'acqua. La sua composizione pare essere proporzionale a quella del gas solfido idrico; a talchè, quando decompone le ossibasi, non formansi che dell'acqua e delle telluri-basi, senza che alcuno dei principj rimanga in eccesso. Contiene in 100 parti 98,48 telluro, e 1, 52 d'idrogeno.

Avevano detto, che il telluro possedeva anche un grado meno elevato di combinazione coll'idrogeno, e che questo grado producevasi, quando esponevasi l'acqua, impregnata di gas tellurido idrico, all' azione dell'aria o del gas ossigeno; formasi allora un precipitato bruno chiaro, e l'idrogeno è ossidato. Ritter, che il primo fece questa osservazione, riguardava tale precipitazione come un tellururo di

idrogeno; ma Magnus mostrò ch' esso era telluro nel suo maggior stato di divisione, e che nulla conteneva d' idrogeno. Il metallo si precipita allora come il solfo e il selenio in simile circostanza.

Solfido tellurico. Il solfo e il telluro possono fondersi insieme in tutte le proporzioni. Pochissimo telluro rende il solfo rosso; la giunta di maggior quantità gl' impartisce una tinta più intensa, ed infine nera. La sola combinazione in proporzioni definite conosciuta, è il solfido tellurico, che ottiensi decomponendo l'ossido tellurico col gas solfido idrico. Facendo giungere questo gas nella dissoluzione di un sale tellurico, ottiensi un precipitato bruno chiaro in principio, che poscia diviene di un bruno intenso quasi nero. Allo stato secco è polveroso. Questo solfido non fondesi completamente quando riscaldasi; si ammollisce soltanto e diviene spugnoso, e, allorchè si aumenta il calore, comincia a decomporsi. Sublimasi un solfo rossastro, che si colora poco a poco in nero, pel telluro che sublimasi nel medesimo tempo. In fine, non rimane che solo telluro. Il solfido tellurico si discioglie nella lisciva bollente di potassa caustica, e la colora in giallo intenso. L' ammoniaca caustica non lo scioglie che quando è ancora umido ed essa sia concentratissima; l' ammoniaca diluita non lo intacca, per così dire, minimamente. Allorchè fassi bollire coi solfoidrati, questi vengono decomposti e il solfidoidrico ne viene scacciato. Queste dissoluzioni contengono alcuni solfosali particolari, detti *solfotellurati.* Quando si espongono all' azione dell'aria, la solfobase si ossida, e il solfido raccogliesi alla superficie del liquido, sotto forma di una pellicola metallica grigia che diviene di più in più densa. Questa non è cristallina, e quand' è secca non conduce l' elettricità.

Mescendo la dissoluzione di un sale tellurico con una dissoluzione di persolfuro di potassio, formasi un precipitato giallo intenso, che pare essere un *persolfuro di telluro.* Però, dopo alcuni momenti, si decompone, assolutamente come il persolfuro rosso di piombo; e diviene nero, trasformandosi in un miscuglio di solfido

tellurico e di solfo. Le combinazioni del telluro col fosforo col carbonio col boro e col silicio non sono conosciute.

Telluribasi e telluridi. Il telluro facilmente combinasi agli altri metalli riguardo ai quali comportasi, nelle combinazioni ch'essi formano insieme, come il solfo nei solfuri. I tellururi dei metalli elettro positivi, sono chiamati telluribasi, e le combinazioni del telluro coi metalli elettro negativi, telluridi. Si combinano fra loro, e ne risulta una classe particolare di sali, detti *tellurisali.* La natura ne offre alcuni nelle miniere d'oro della Transilvania, che sono telluruati argentico e piombico.

Il telluro si unisce al *potassio*, secondo Dawy, e il miscuglio riscaldasi fino al rosso nell'atto della combinazione; come quando il potassio, o un metallo qualunque, combinasi collo solfo. Dawy ottenne questo stesso composto riscaldando in una storta di vetro un miscuglio intimo di 100 parti di ossido tellurico con 20 di potassa e 10 di carbone. La massa ripristinossi, e arroventossi nella storta, prima che l'esterno calore di questa fosse rovente. La materia non si fonde al di sotto del calore rovente. Se contiene bastante quantità di telluro, totalmente si discioglie nell'acqua, senza il minimo svolgimento di gas, e il liquore diviene rosso porpora. Se contiene meno telluro, la lega è grigia, e si discioglie svolgendo un poco d'idrogeno. Abbandonando questa dissoluzione all'aria, ricuopresi in alcuni minuti d'una pellicola sottile di telluro, che aumenta continuamente, fino che tutto il telluro si sia separato. Se versasi acido idroclorico nella dissoluzione acquosa del tellururo potassico, svolgesi alquanto tellurido idrico con effervescenza. Facendo bollire il telluro con una dissoluzione concentrata di potassa caustica, ottiensi un liquore analogo, vinoso, che produce un precipitato, si pel raffreddamento sì allungandolo di acqua, finchè non ottiene più telluro. Colla ebollizione, si ossida un poco di telluro a scapito della potassa, e formasi un tellurato potassico e alquanto tellururo di potassio. Versando dell'acqua nel liquore, il potassio convertesi in potassa

a spese dell'ossido e il metallo si precipita. Facendo fondere il telluro col cianuro ferroso potassico anidro, ottiensi una massa omogenea grigia; aggiungendovi acqua a questa massa, il cianuro si scioglie, e il telluro rimane sotto forma di polvere grigia.

Tellururo alluminico. Ottiensi, secondo Woehler, facendo fondere il telluro coll'alluminio. La combinazione si opera con tanta violenza che, quando si mescolano i due metalli allo stato di polvere, e si riscaldi il miscuglio, producesi un fuoco tanto vivo che la massa intera è scacciata fuori del vase come una buffata di fuoco. Per evitare questo inconveniente, occorre usare il telluro in pezzi. Il tellururo alluminico è una massa metallica nera, schiacciata, fragile, che spande all'aria un forte odore di tellurido idrico, e svolge questo gas con violenza quando si mette nell'acqua. Ponendolo sopra la carta, si circonda poco a poco di un anello di telluro metallico, la cui periferia esteriore è bruna: questo anello è formato dalla decomposizione del tellurido idrico.

Tellururo glicico. Il tellururo e il glicio si combinano senza svolgimento di luce: è una polvere grigia, che spande all'aria l'odore del tellurido idrico, e svolge questo gas con violenza nell'acqua pura.

Seleniuro tellurico. Si ottiene facendo fondere insieme il telluro e il selenio; la combinazione si opera senza svolgimento di luce. Il composto che ne risulta ha lo splendore metallico; è fusibilissimo e volatile, in guisa che si può distillarlo. Riscaldato all'aria, si ossida, e forma alcune goccie chiare, trasparenti, che pajono essere un selenito tellurico.

8. *Del tantalo.*

Questo metallo venne scoperto, nel 1802, da Ekeberg, che lo trovò in due minerali fino allor sconosciuti, l'uno nella Finlandia, cui chiamò *tantalite*, l'altro in Vitterby, in Roslaygen, cui diede il nome di *ittrotantalite*. Nella tantalite, è combinato allo stato di acido cogli ossidi ferrosi e manganosi, e nell'ittrotantalite coll'ittria, coll'ossido ferrico, coll'ossido uranico e coll'acido tunstico. Indi si tro-

varono questi minerali presso Fahlun; e uno di essi, la tantalite, venne scoperto in Baviera del pari e in America. Checchè ne sia, si mettono fra i minerali più rari. Ekeberg trasse il nome di tantalo dalla proprietà che ha l'ossido di questo metallo di non disciorsi negli acidi, alludendo alla favola di Tantalo, che, immerso nell'acqua fino al mento, non può mai dissetarsi.

L'anno prima, Hatchett, chimico inglese, aveva scoperto, in un minerale della Columbia, un metallo particolare, ch'egli disse *Columbium*, e il cui ossido avea le proprietà di un acido, scacciava l'acido carbonico dalle sue combinazioni cogli alcali, sì per via secca che per via umida, e forniva al cannello col sale di fosforo un vetro azzurro traente al rosso; proprietà che per nulla appartengono all'ossido tantalico, ma che indicano la presenza dell'acido tunstico. Wollaston provò poscia, con esperienze sul minerale esaminato da Hatchett, che il columbio e il tantalo sono lo stesso metallo; e siccome il tunsteno accompagna ordinariamente il tantalo, è molto probabile che l'acido columbico di Hatchett fosse un miscuglio di acido tantalico e di acido tunstico, sebbene si assicuri che Wollaston non abbia potuto scoprire la esistenza del tunsteno nella columbite.

Il tantalo è di quei corpi de'quali il carbone non può operare la ripristinazione completa. Ekeberg tentò ripristinarlo in crogiuoli di carbone, ed ottenne così una massa non metallica, grigia bruna; gli assaggi da me eseguiti con Gahn ed Eggertz, ebbero lo stesso risultato. Praticammo in un crogiuolo di carbone, un buco del diametro di un tubo di penna; vi ammucchiammo alquanto acido tantalico calcinato; indi l'esponemmo in un crogiuolo di Hesse lutato, per un'ora e mezzo, a fuoco violentissimo di fucina. Il contenuto nel crogiuolo s'era riunito in un corpo della forma del buco e divenuto più stretto e più corto; di fuori avea un debole splendore, traente al giallo od al rosso; di dentro era non brillante e grigio nero. Riguardammo quanta sostanza essere il tantalo; perciocchè era combustibile, e riscaldandola a contatto del-

l'aria, si ossidava svolgendo della luce. Avendo più tardi tentato di ripristinare il tantalo mediante il potassio, servendomi di un sale analogo a quelli che si usano per estrarre il boro e il silicio, cioè il fluoruro tantalico e potassico, ottenni un corpo dotato di proprietà assai differenti, il quale mi parve il vero tantalo.

Per ottenerlo è d'uopo sottomettere il fluoruro a dolce calore, affine di privarlo di tutta l'umidità, e trattarlo poscia col potassio, come ho già detto parlando del silicio e del zirconio. Il tantalo si ripristina al rosso nascente con isviluppo di luce, e trattando la massa coll'acqua, il fluoruro potassico si discioglie, e il tantalo resta sotto forma di una polvere nera, che si lava e si secca. Questa non può essere fusa alla temperatura a cui fondesi il vetro. Sotto l'imbrunitoio, riceve lo splendore metallico e una tinta grigia di ferro. In questo stato, non conduce quasi mai l'elettricità. Riscaldata all'aria, infiammasi sotto il rovente, e brucia senza fiamma, ma con molta vivacità, trasformandosi in acido tantalico; non resta alcun residuo non bruciato, come avviene col boro e col silicio. Gli acidi solforico, nitrico, idroclorico e l'acqua regia hanno sì poca azione, che quando si fanno bollire col metallo in polvere, gli alcali ne precipitano appena alcune tracce. L'acido idrofluorico, al contrario, discioglie il tantalo, con isviluppo di gas idrogeno, e riscaldandosi molto; la dissoluzione si opera ancor più rapida in un miscuglio di acido idrofluorico e di acido nitrico. La potassa caustica non discioglie la polvere di tantalo per via umida; ma quando si fa fondere con questo alcali, il metallo si ossida, tanto a scapito dell'acqua contenuta nell'idrato, che a quello dell'acido carbonico allorchè si usa il carbonato.

Il tantalo polveroso, ripristinato dal potassio, essendo sprovveduto della proprietà di condurre l'elettricità, mentre il solfuro tantalico n'è dotato, mi venne l'idea di esaminare la crosta giallastra, che cuopre la materia agglomerata, ottenuta nel crogiuolo di carbone. Allora trovai che l'acido tantalico, come l'acido cromico e l'acido titanico, non è ripristinato che alla superficie estrema, in cui trovasi a contatto im-

mediato col carbone; e questa crosta giallastra, d'un aspetto leggermente metallico, era il tantalo. Questo conduce l'elettricità si bene quanto gli altri metalli; proprietà che non possede l'ossido grigio che trovasi sotto questa crosta (per fare questi assaggi facilmente conviene impiegare il moltiplicatore elettromagnetico). Strofinato con agata pulita acquista maggior splendore; il suo colore trae al grigio di ferro. L'acido idrofluorico lo scioglie con isvolgimento di gas idrogeno, e lascia l'ossido tantalico che si trova mescolato con esso.

Combinazioni del tantalo coll' ossigeno. Il tantalo ha due gradi di ossidazione, un ossido ed un acido.

1°. *Ossido tantalico.* Si ottiene mettendo, come ho detto, l'acido tantalico in un crogiuolo di carbone, ed esponendolo un'ora e mezza all'azione del fuoco di fucina. L'acido muta di aspetto e rammucchiasi in un corpo coerente non metallico, ch'è l'ossido tantalico, eccettuata la sottilissima crosta di questo metallo. L'ossido preparato con questo mezzo è troppo poroso perchè se ne possa determinare il peso specifico. E' di un grigio intenso, e quando si strofina rozzamente col brunitojo o colla sanguina, riceve uno splendore simile a quello del ferro; lo stesso accade passandolo sopra una pietra da arrotare fina. Umettandolo immediatamente dopo la preparazione, spande d'ordinario un odore di gas idrogeno, simile a quello che svolgesi dal manganese umido. Questa proprietà non sembra appartenergli, ma pare provenire da un piccolo residuo di manganese, metallo che entra nella composizione della tantalite, e del quale il tantalo non sembra poter essere del tutto privato. L'ossido tantalico è ridotto colla trituraziono in una polvere d' un bruno intenso, senza alcun brillante metallico; le sue particelle più dilicate sono sì dure che raschiano il vetro. Nessun acido lo scioglie, non l'acqua regia, non l'acido idrofluorico mescolato di acido nitrico; ma fondendolo coll'idrato potassico, si ossida e si combina coll' alcali. Detona col nitro. Scaldato all'aria libera fino al rosso nascente bruciasi lentamente e trasformasi in polvere grigia chiara il cui colore è ineguale. Non può venire ossidato completamente in que-

sta guisa. Incontrasi quest' ossido a Kimito in Finlandia, in una specie particolare di tantalite, che dalle altre distinguesi pel suo peso specifico maggiore (cioè 7,9) e per la polvere di color canella che produce triturata. L' ossido tantalico vi è combinato coll'ossido ferroso e coll' ossido manganoso.

L' ossido tantalico è formato di 92,02 parti di metallo, e 7,98 di ossigeno, o 100 parti di metallo ne assorbono 8,671 di ossigeno per produrlo.

2.° *Acido tantalico.* Il miglior metodo per procurarsi quest' acido, consiste nell' estrarlo dalla tantalite nel modo seguente. Riducesi la tantalite in polvere, lavasi per sospensione e decantazione, affine di separare la polvere più fina dal residuo. Si mesce in seguito questa con 6 ad 8 volte il suo peso di bisolfato potassico, s' introduce il miscuglio in un crogiuolo di platino, e si riscalda fino che sia allo stato di fusione rossa, che coli come una dissoluzione limpida, e non si vegga più polvere al fondo del crogiuolo. Raffreddata la massa, polverizzasi, e si fa bollire con acqua fino che questa non disciolga più nulla. L' acido solforico libero del bisolfato discioglie l' acido tantalico, non che le basi alle quali era combinato; ma, versando dell' acqua su la massa solidificata, questa discioglie i solfati potassico, ferrico e manganoso, mentre l' acido tantalico rimane insolubile. Però non è puro in questo stato. Contiene una certa quantità d' ossido ferrico, di ossido di stagno, e di acido tunstico; i due primi accompagnano sempre i minerali di tantalo, e l' ultimo vi entra spessissimo. Per togliere questi corpi stranieri si lava e si fa digerire con solfoidrato ammonico. Questo discioglie l' acido tunstico e l' ossido stagnico, e converte l' ossido ferrico in solfuro; nello stesso tempo l' acido tantalico, già bianco, diviene verde od annera. Lavasi con acqua leggermente impregnata di solfoidrato ammonico, affinchè il ferro non possa ossidarsi, poi vi si versa acido idroclorico concentrato, col quale fassi bollire, finchè abbia ripreso il suo color bianco. Si decanta il liquore acido, che

contiene il ferro, si lava l'acido tantalico con acqua bollente, finchè le acque di lavacro non arrossino più la carta di tornasole, e si fa asciugare. In questo stato ha la proprietà di arrossare la carta di tornasole. Riscaldandolo in una storta, abbandona acqua pura per niente acida, e si converte in acido tantalico anidro; ma nel medesimo tempo perde la proprietà di arrossare la carta di tornasole. Il peso specifico dell' acido calcinato è 6,5. L' acido acquoso contiene 11 $\frac{1}{2}$ per cento di acqua. Gli alcali caustici lo disciolgono per via umida. Esso non decompone i carbonati alcalini coi quali riscaldasi se non al calore rovente. L' acido tantalico viene sciolto, in piccola dose, dall' acido solforico concentrato; l'acqua da questa dissoluzione lo precipita; ma il precipitato ritiene ostinatamente una certa quantità di acido solforico.

Ekeberg preparava l' acido tantalico calcinando la tantalite con la potassa caustica, trattando la massa fusa con l' acqua e precipitando l' acido da questa dissoluzione con l' acido idroclorico. Ma con questo metodo l' acido diviene più costoso, se ne ottiene meno, ed inoltre sempre rimane in dissoluzione, nell'acido idroclorico, una certa quantità di acido tantalico che si ritrova, nell' analisi dei minerali tantaliferi colla potassa, mescolato a tutti gli altri principii costituenti il minerale, come accade all'incirca per l'acido silicico. A quel modo chè l'acido tantalico si discioglie per via secca, vale a dire fondendosi nel sursolfato potassico, così il surossalato potassico lo scioglie per via umida, facendolo bollire allo stato acquoso con questo sale. La dissoluzione è senza colore, gli alcali ne precipitano l'acido tantalico. Se quest' ultimo contiene l'acido tunstico, la dissoluzione saturata si rappiglia col raffreddamento in una gelatina latticinosa, e, se s' immerge un piccolo pezzo di zinco o di stagno, acquista una tinta azzurrastra. Il surtartrato potassico scioglie poco, o non discioglie nulla, l' acido tantalico. Wollaston pretende che sia desso solubile negli acidi ossalico, tartrico e citrico. Io non ho trovato che fosse così; questi acidi ne pigliano quantità piccolissime come gli a-

cidi minerali. Se aggiungesi alquanto cianuro ferroso potassico a una dissoluzione di acido tantalico nel surossalato potassico, ottiensi un precipitato giallo. La infusione di noce di galla dà a questa soluzione una tinta arancia, e, aggiungendosene in maggior quantità, formasi un un precipitato dello stesso colore. Se versasi l'infusione di noce di galla sull' acido tantalico acquoso, acquista una tinta rancia, e il liquore surnuotante diviene giallo. I solfoidrati precipitano l' acido tantalico in bianco, con isviluppo di gas solfido idrico.

Spesso l'acido tantalico acquoso, sottoposto alla calcinazione, produce lo stesso fenomeno di luce che l' ossido cromico e la zirconia. Dopo essere stato roventato diviene totalmente insolubile per via umida, e bisogna farlo fondere con la potassa caustica o col sursolfato potassico, per restituirgli la sua solubilità. Al cannello è disciolto dal borace e dal fosfato ammonico-sodico, e forma con essi un vetro trasparente, che divienc opaco riscaldandolo alquanto. Se aggiungesi più acido, il vetro diviene bianco di smalto, freddandosi.

L' acido tantalico è formato di 88, 49 parti di metallo, e 11,51 di ossigeno, o di 100 del primo, e 13,007 del secondo; risulta che contiene una volta e mezzo altrettanto ossigeno che l' ossido.

Solfuro tantalico. La preparazione di questo composto è difficile, l' acido tantalico non venendo decomposto al calore rovente, nè dallo solfo, nè dal solfido idrico, nè dal cinabro. Il solfuro di potassio nol decompone nè per via umida, ne per via secca. Ma se riscaldasi il tantalo fino al rosso nascente nello solfo gasoso, s' infiamma, brucia e convertesi in solfuro. Henri Rose, che il primo ottenne questo composto, lo preparò riscaldando l' acido tantalico, fino al rosso bianco, in un tubo di porcellana, e facendovi passar sopra il solfido carbonico. Questo è effettivamente il miglior metodo per ottenere tale solfuro del pari che quelli di cromo e di titano. La operazione è semplicissima. Mettesi il tubo contenente l'acido in un conveniente fornello; all' una delle sue estremità adattasi, mediante un turacciolo, una piccola storta, fatta con un pezzo di tu-

bo da barometro soffiandone in bolla una delle estremità, poi ricurvandola. Questa storta contiene il solfido carbonico, e se il tubo è disposto in maniera che la bolla della storta si trovi a 4 od a 5 pollici distante dalla parete del fornello, il calore raggiante di questo basta a ridurre il solfido carbonico con lentezza e uniformità allo stato di gas. L'altra estremità del tubo di porcellana si guernisce di un tubo di vetro, che immerge nell'acqua. Durante l'operazione, il solfido carbonico si decompone in guisa che il carbonico, trasformasi in gas ossido carbonico, una parte del solfo diviene libera, e l'altra si combina col metallo; ma nel tempo stesso stilla molto solfido carbonico senza essere decomposto. Tutto l'acido viene convertito in solfuro, quando il gas, che giunge pel tubo nell' acqua, si condensa in solfido carbonico. Togliesi allora il tubo di vetro, chiudesi bene quello di porcellana con sovero, levansi i carboni dal fornello, e si lascia freddar l' apparato. Il solfuro tantalico forma una massa grigia, granellosa, polverosa, splendente come i metalli, cristallina all'aspetto. Somiglia molto alla polvere di piombaggine. Si può ridurlo colla compressione in una massa coerente, ancor più brillante. È dolce al tatto; è buon conduttore della elettricità. Scaldato all' aria, non si accende che al rosso nascente, ed il solfo brucia con fiamma azzurra. La ragione si è, che il solo tantalo si ossida, mentre il solfo fugge allo stato di gas e s' infiamma. Il prodotto della combustione è acido tantalico, ritenente una parte di acido solforico con tale ostinazione, che non si può privarnelo per la semplice azione del calore rovente: bensì l'acido solforico se ne separa calcinandolo in un crogiuolo, in cui si metta, quando è rovente, un pezzo di carbonato ammonico puro, a canto dell'acido, e si ricopra il crogiuolo. Formasi allora in esso un'atmosfera di carbonato ammonico, nella quale l'acido solforico si volatilizza.

Sottomesso lungo tempo all'azione del gas cloro, il solfuro tantalico si combina con esso, e riscaldasi senza applicarvi esternamente calore. Mediante il calore la combinazione si opera ancor

più prontamente: formasi un cloruro di solfo e un cloruro di tantalo, che non si mescono fra loro, e restano separati. Gli acidi nitrico, solforico, idroclorico e idrofluorico non intaccano il solfuro tantalico, e se, per la loro influenza, svolgesi un leggiero odore di solfido idrico, ciò dipende soltanto dalla esistenza di solfuri metallici stranieri. L'acqua regia l'ossida coll'ebollizione, discioglie poco acido solforico ed una piccola quantità di acido tantalico. Un miscuglio di acido idrofluorico e di acido nitrico lo scioglie, lasciando un residuo di solfo. La potassa caustica non intacca il solfuro tantalico per via umida; ma facendoli fondere insieme ottiensi, anche a calore mitissimo, una massa gialla arancia, che conserva questo colore dopo il raffreddamento. Veduto per trasparenza, i suoi orli sottili appajono di un azzurro verdastro intenso. Versando dell'acqua su questa massa, essa annerisce, l'acqua scioglie la potassa caustica (senza acquistare il minimo sapore epatico, se l'aria venne convenientemente scacciata durante la fusione), e rimane una polvere nera, ch'è un solfuro tantalico riprodotto per via umida. In fatto, formasi, durante la fusione, un tantalato potassico e un solfotantalato potassico, cui l'acqua decompone e riconduce allo stato di potassa e di solfuro tantalico. Il solfuro, riprodotto, si ossida in poche ore e diviene bianco, se non è coperto di uno strato di liquido abbastanza denso per impedire l'accesso dell'aria.

Non si conosce alcuna combinazione del tantalo coll' idrogeno, col fosforo, col carbonio, col boro e col silicio.

Cloruro tantalico. Riscaldando il tantalo nel gas cloro puro, si infiamma e brucia vivacemente. Il cloruro risultante è un gas giallo il cui colore somiglia a quello del cloro, e si condensa sulle parti men calde dell'apparato, producendo una sostanza bianca traente alquanto al giallo, farinosa, e per niente cristallina. Umettando questa sostanza coll'acqua si produce un sibilo, come accade versando l' acqua sopra un ferro rovente, e riscaldasi; formasi alquanto acido tantalico, e alquanto acido idroclorico si discioglie nell' ac-

qua mentre un poco di acido tantalico si depone in uno stato di translucidezza, quando si evapora il liquore. Il colore giallastro del composto non pare derivi dalla esistenza del ferro; poichè, inumidendolo con una dissoluzione di cianuro ferroso-potassico, diviene giallo e non verdastro o azzurrastro.

Floruro tantalico. Ottiensi trattando l' acido tantalico coll' acido idrofluorico. L'acido tantalico arroventato non si discioglie nell'acido idrofluorico, ma si stempera e s' impadronisce di una certa quantità di fluoro. Al contrario, l' acido tantalico acquoso completamente discogliesi nell' acido idrofluorico, e se contiene polvere di tantalite non decomposta, questa rimane senza essere intaccata dall' acido idrofluorico. Il fluoruro tantalico si discioglie nell' acqua senza colorirla. Abbandonata alla evaporazione spontanea, la dissoluzione concentrasi fino a un certo punto e vi si mantiene. Evaporandola a + 30°, si concentra ancor maggiormente, e si finisce con ottenere dei cristalli che si disciolgono nell' acqua senza residuo, e che pajono essere una combinazione di acido idrofluorico col fluoruro tantalico, vale a dire, un acido *idrofluotantalico.* Questi cristalli fioriscono all'aria, perdendo una parte del loro acido, e allora non sono più completamente solubili nell'acqua. Evaporando la soluzione acida, a dolce calore, fino a secchezza, ottiensi una massa bianca di smalto senza nessuna apparenza cristallina. E' identica ai cristalli in efflorescenza, e pare essere un fluoruro tantalico, cui l'acqua decompone in acido idrofluotantalico, che si discioglie, e in acido tantalico che rimane indisciolto. Ma quest'ultimo ritiene combinata una certa quantità di fluoruro tantalico, in proporzione non ancor conosciuta. Il fluoruro tantalico non è decomposto, nè volatilizzato dall' azione del calore rovente, ed è necessario esporlo lungo tempo ad un'atmosfera di ammoniaca, perchè abbandoni tutto il suo fluoro. L'acido idrofluotantalico produce alcuni sali doppj particolari, che sopportano il calore rovente senza decomporsi; ma che, discogliendo i loro cristalli nell' acqua, d' ordinario soggiacciono

a tale decomposizione, che il liquore diviene acido, e vi depone un sale doppio insolubile contenente meno fluoro e più acido tantalico.

Leghe del tantalo. Si conoscono poche combinazioni del tantalo cogli altri metalli. Si perviene a collegarlo, mediante il carbone col ferro e col manganese, e forse con altri metalli. Trattando la sua lega ferrea e manganica coll' acido idroclorico, il tantalo rimane indisciolto, e si separa, a misura che l'altro metallo discioglicsi, sotto forma di polvere nera, che contiene probabilmente del carbone.

9. *Del titano.*

Questo metallo s' incontra nei terreni primitivi e nei terreni vulcanici; il titano ossidato costituisce varie specie di minerali, cioè: il rutilo, l' anatasia, il menacanite, il nigrino, l' iserino, ec. Trovasi in molti paesi d' Europa, fra gli altri in Isvezia, per esempio, a Koeringbricka nel Westmanland, allo stato di ossido titanico quasi puro e accidentalmente mescolato con ossido cromico. A Egersund, in Norvegia, forma, allo stato di titanato terroso, uno strato grossissimo.

Il titano venne scoperto, nel 1791, da un ecclesiastico, W. Gregor, esaminando egli una sabbia nera di Menachan, simile alla polvere da schioppo; egli chiamò questo minerale *menachanite*, e il nuovo corpo *menachino*. Allorchè, nel 1794, Klaproth esaminò il rutilo (titano ossidato) trovò che questo minerale conteneva un ossido metallico sconosciuto, e disse *titano* il suo radicale. Si riconobbe più tardi, con un esame più profondo del lavoro di Gregor, che il nuovo metallo di Klaproth era identico al menachino.

Per ottenere il titano metallico, è d' uopo mescere l' acido titanico con un sesto di polvere di carbone, introdurre il miscuglio in un crogiuolo, e cuoprirlo di vetro pestato; dopo ciò si luta come al solito il crogiuolo, e si espone al più forte calore che si possa produrre. Il titano ripristinato è difficilissimo a fondersi; lo si ottiene quasi sempre sotto forma di una massa cristallina, brillante, di un

rosso di rame. È straordinariamente duro, scalfisce il vetro l'acciaro la stessa agata; non si discioglie in alcun acido, eccetto l'idrofluorico mescolato coll'acido nitrico, e solo si ossida al fuoco mediante il nitro. La ossidazione avviene lentissimamente, e senza detonazione; mentre il gas ossido nitrico con effervescenza si svolge dalla massa fusa.

Le nostre cognizioni su questo corpo vennero dall' accidente accresciute. Nell' anno 1822, trovavansi nella officina di ferro di Merthyr-Thidwill in Inghilterra, fra le scorie ferruginee rammucchiate nel ceneraio di un fornello di fusione, alcuni piccioli cristalli cubici, rossi e brillanti, che dapprincipio si presero per un solfuro di ferro, fino a che Wollaston riconobbe che essi erano titano metallico puro. Giacevano in un selicato ferroso fuso, riempito di cavità, delle quali smaltavano le interne pareti. Erano piccolissime, e formavano cubi regolari dei quali i più grossi non avevano che $\frac{1}{40}$ di pollice cubico. Alcuni offrivano delle incavature, come se frammenti cubici se ne fossero staccati, quali si vedono sovente nel sale marino. Scalfivano l' agata sensibilissimamente. Il loro peso specifico era 5,3. Trattati al cannello, erano perfettamente infusibili, e perdeano soltanto un poco del loro brillante, che il borace loro rendeva, disciogliendo quanto era stato ossidato. Nè il borace, nè i carbonati alcalini attaccano questi cristalli. In appresso si trovarono gli stessi cristalli di titano in altri grandi forni, tra le scorie del ceneraio.

Recentemente Henri Rose scoperse un metodo per ottenere il titano metallico, che riuscì inaspettato. Mediante un conveniente apparato, si fa giungere il gas ammoniaco secco nel clorido titanico anidro, finchè questo ne sia saturato, e riscaldasi, la massa salina e solida che si è formata, finchè si volatilizzi. Una parte del sale sublimasi, mentre un' altra vien decomposta; il gas acido idroclorico e il gas idrogeno si svolgono; resta il titano metallico. Questo è rosso di rame, brillante, specialmente dal lato che riguarda il vetro dell'apparato. In tale stato, e non essendo stato esposto ad un'alta temperatura, è combustibile all'aria, solubile nell'acqua regia; somiglia,

sotto questo rapporto, al silicio, che perde, per un forte calore, tanto la sua combustibilità all'aria, che la sua solubilità nell' acido idrofluorico.

Conbinazioni del titano coll' ossigeno. Henri Rose sottopose ultimamente queste combinazioni ad un esame profondo: fece vedere che il più alto grado di ossidazione del metallo, lungi di essere una base salificabile, come si aveva ammesso fino allora, possede tutte le proprietà di un acido, e merita quindi il nome di *acido titanico.* Il titano possede anche un altro grado di ossidazione, avente molta analogia coll' ossido molibdico e coll' ossido tunstico, o più anche coll' ossido tantalico, ma che non si conosce ancor tanto bene quanto l' acido.

1.° *Ossido titanico.* Ottiensi mettendo l'acido titanico, senza mescerlo con carbone in polvere, in un crogiuolo di carbone, avente una piccola cavità per riceverlo, ed esponendolo al calor necessario per ripristinarlo. Ottiensi in tal guisa una massa, rivestita di una crosta brillante cristallina rossa di rame, la quale è titano metallico, che contiene nel suo interno un ossido nero suscettivo di acquistare, premendolo fortemente, un color grigio di ferro, leggermente brillante. Quest' ossido è insolubile in tutti gli acidi, anco in un miscuglio di acido idrofluorico e di acido nitrico. Facendolo scaldare, rivestito della sua crosta metallica, nell' acido nitrico, pare che il metallo si sciolga; perciocchè, anche prima che l' acido cominci a bollire, dalla superficie del titano svolgesi del gas abbondantemente, tanto simile a quello che accompagnerebbe la dissoluzione, ch' io credetti lungo tempo che in fatto si discogliesse. Ma dopo una ebollizione prolungata, a nessuna alterazione soggiacque il metallo, e l' acido non ne ha nulla disciolto. La causa di tale fenomeno si è, che il metallo offre una infinità di piccoli cristalli, per cui i vapori dell' acido si svolgono molto più facilmente dalle punte di essi, che dalla superficie liscia del vetro, o dalla superficie terrosa dell' ossido.

Questo corpo nero non si ossida che difficilissimamente quando

si fa roventare lungo tempo all' aria libera; ed appena perviensi a ossidarlo, esponendolo col nitro al calore rovente. Trattato al cannello, col fosfato ammonico sodico, disciogliesi senza effervescenza, e convertesi in un vetro nero rosso intenso, o giacinto, senza alcun segno di ripristinazione dell' acido fosforico. Siccome ottiensi un vetro dello stesso colore, quando disciogliesi l' acido titanico nel fosfato ammonico sodico, e si espone la bolla fusa al fuoco di ripristinazione, si può riguardare questa massa nera come un ossido titanico, la cui formazione, per via secca, deriva perchè l' ossido titanico non fu a contatto col carbone che alla superficie esteriore, di maniera che si ripristina quivi soltanto completamente. Ottiensi la ripristinazione per via umida, immergendo un pezzo di zinco, di ferro o di stagno, in una dissoluzione d' acido titanico nell' acido idroclorico. Il liquore acquista, dopo alcun tempo, un colore porporino chiaro, e lo zinco finalmente precipita tutto l' ossido titanico, la cui tinta è porporina intensa. Ma, in questo stato, è sì alterabile, che non si può lavarlo sul feltro, e che quand' anche si lasci nel liquore in cui si formò, si ossida poco a poco, e ridiviene bianco, sebbene guarentito dal contatto dell' aria. Svolgonsi alquante bolle di aria che paiono essere gas idrogeno.

Trovasi nel regno minerale un ossido di titano cristallizzato in ottaedri allungati, conosciuto sotto il nome di *titato anataso* (*anatasia*), oppure sotto quello di *oisanite*, derivato dal luogo ove ritrovossi la prima volta. La sua forma cristallina allontanasi tanto da quella del rutilo che dapprincipio si riguardò come un corpo differente da questo ultimo. Il titano anataso ha lo stesso splendore metallico grigio che l' ossido titanico preparato per via secca; quand' è trasparente ha spesso un colore porporino intenso, come l' ossido preparato per via umida. Io ne vidi pur di giallastro, guardato per trasparenza. Forse potrebb' essere un ossido titanico nativo puro. Sfortunatamente questo minerale è sì raro, che non si può sperare, almeno al presente, di ottenerne quantità bastante all' analisi.

2°. *Acido titanico.* Incontrasi nella natura cristallizzato. I mineralogisti lo chiamano *titanico ossidato* o *rutilo.* I cristalli sono prismi retti a quattro piani striati; contengono piccola quantità di titanato ferroso e manganoso che dà loro un colore brunastro. Talvolta contengono pure un poco di ossido stagnico. Il loro peso specifico è 3,82 ; scalfiscono il vetro, e sono scalfiti dall' acido silicico crristallizzato. Per estrarne l' acido titanico puro, riducesi il rutilo allo stato di polvere finissima, si separano, lavando a molta acqua, le parti più fine, e si mescolano con tre parti di carbonato potassico. Si fa fondere il miscuglio in un crogiuolo di platino, si lisciva la massa con acqua, che s' impadronisce dell' alcali in eccesso e lascia un surtitanato potassico. Si feltra il liquore; si lava il residuo; dacchè le acque di lavacro comincieno a intorbidarsi, si ritrae il surtitanato dal feltro, e si discioglie nell' acido idroclorico concentrato. La dissoluzione allungasi d' acqua, poi sottomettesi all' ebollizione. La maggior parte dell' acido titanico si precipita, mentre gli ossidi ferroso e manganoso rimangono nella dissoluzione. L' acido titanico, che questi ossidi ritengono in combinazione, può esserne separato, scacciando l' acido idroclorico colla evaporazione. L' acido titanico precipitato viene lavato con acqua, e quando comincia ad attraversare il feltro sotto forma lattea, aggiungesi alquanto acido idroclorico all' acqua destinata al lavacro. L' acido titanico così ottenuto contiene anche ossido ferroso ed ossido manganoso che si tolgono, sia facendolo bollire ripetutamente coll' acido idroclorico, sia (il che torna assai meglio) facendo digerire l' acido titanico col solfo idrato ammonico. Il solfoidrato gli toglie l' ossido stagnico, che altera frequentemente la sua purezza, e riduce gli ossidi ferroso e manganoso allo stato di solfuri, facili a disciorsi nell' acido idroclorico. L' acido titanico viene poi ben lavato con acqua carica di acido idroclorico.

Così purificato, è bianco, e serba questo colore dopo la calcinazione, sebbene appaia di un giallo cedro, mentre è caldo.

Per estrarre l' acido titanico dal titanato ferroso, ch' è la miniera più comune di questo metallo, Rose ha dato il metodo seguente. Si trittura questo minerale, lo si lava a molt' acqua, per ottenerlo allo stato di polvere finissima; si mesce esattamente questa polvere allo solfo, e si riscalda il miscuglio poco a poco fino al calore rovente, in un vase chiuso. Formasi, a spese dell' ossido ferroso, dell' acido solforoso e del solfuro di ferro, ed è facile privarlo di quest'ultimo mediante l' acido idroclorico. Si lava bene l' acido titanico che resta, si secca, e si fa roventare fortemente in una corrente di gas solfido idrico. Con questo metodo le ultime porzioni di ossido ferroso sono trasformate in solfuro di ferro, e possono esser estratte completamente digerendolo nell' acido idroclorico; in tal caso l' acido titanico rimane puro.

L' acido titanico, sciolto una volta, può essere separato dal ferro mediante l' acido tartrico, e l' idrosolfato ammonico, seguendo il metodo indicato all' articolo Zirconia.

Laugier prescrive di sciogliere nell' acido idroclorico la massa proveniente dalla fusione del rutilo colla potassa, e precipitare l'acido titanico coll' acido ossalico, o coll' ossalato ammonico: ma quando si prepara con questo metodo contiene sempre un poco di ferro, ed anche arroventato conserva dopo il raffreddamento un colore giallastro.

L' acido titanico, ottenuto come abbiamo indicato, è una polvere bianca, scipita, infusibile che diviene di un bel giallo, quando la si fa riscaldare, e raffreddata perde questo colore. L'acido titanico, posto nell'infusione di tornasole, arrossa la parte di liquido che assorbe, anche quando prima venne esposto al calor rovente. Ma, dopo arrossato, è insolubile per via umida. Esistono tre metodi per renderlo solubile: 1°. lo si fa fondere con carbonato potassico; 2°. riducesi in polvere finissima, si fa digerire con acido solforico concentrato, ad una temperatura bastante per evaporar poco a poco l'acido solforico eccedente; 3.° si mesce con carbone in polvere, e si fa arroventare il miscuglio in una corrente il cloro gasoso: formasi un cloruro titanico liquido, che allungasi

poscia con acqua. L'acido titanico è precipitato mediante l'ammoniaca dalle sue soluzioni negli acidi. Il precipitato è bianco, gelatinoso, solubilissimo negli acidi, e solubile pure, in piccola quantità, nei carbonati alcalini senza che in questo ultimo caso si svolga acido carbonico. La dissoluzione nei carbonati alcalini non diviene completa, che facendo cader goccia a goccia la soluzione di un sale titanico in quella di un carbonato alcalino, avvertendo di aspettare ogni volta che il precipitato si sia ridisciolto, prima di versarvi una nuova porzione del sale titanico. Se l'acido è precipitato da qualche tempo, esso perdette già in parte la sua solubilità. Viene precipitato dalla sua soluzione nel carbonato ammonico mediante una ebollizione prolungata. Per estrarlo dalla sua soluzione nel carbonato potassico e sodico, occorre aggiungere sale ammoniaco al liquore, poi farlo bollire. Secondol'osservazione di Rose l'acido titanico è isomorfo coll'ossido stagnico; vale a dire ha la medesima forma cristallina: sembra anche imitare in ciò quest'ossido, potendo esistere sotto due modificazioni, sebbene meno distinte di quelle dell'ossido stagnico. Sotto una di queste modificazioni, viene precipitato mediante la potassa dalle sue dissoluzioni acide. Sotto questa medesima modificazione esso è allo stato acquoso; ma ciò non costituisce la principal differenza. Riscaldandosi lentamente l'acido secco perde in principio l'acqua combinata, e, se in seguito innalzasi tutto ad un tratto il calore fino al rovente, produce lo stesso fenomeno di luce che la zirconia, l'ossido cromico, ec. Allora l'acido è passato all'altra modificazione. Ma ciò non accade soltanto per la calcinazione: basta far bollire lungo tempo le dissoluzioni allungate di clorido o di solfato-titanici, perché l'acido se ne precipiti completamente sotto questa seconda modificazione, e sia desso quindi perfettamente insolubile per via umida nei liquori acquei. Facendo arroventare l'acido titanico con un alcali, liscivando la massa coll'acqua, per estrarne l'alcali disciolto unitamente a pochissimo acido titanico, e facendo bollire coll'acido idroclorico la polvere bianca rimanente: l'acido titanico che ottiensi trovasi pure sotto questa seconda modificazione. In tal stato distin-

guesi, da ciò che, quando si vuole lavarlo sopra un feltro, il liquore, che passa è chiaro, finchè contiene un sale in dissoluzione: ma se si versa in seguito l'acqua pura sul feltro, l'acido titanico convertesi con essa in una specie di latte o di emulsione, che attraversa la carta, di guisa che alla fine nulla più resta sul feltro. In tal caso lavasi l'acido con una dissoluzione allungata di sale ammoniaco, poi se ne separa il sale ammoniaco colla calcinazione. Nelle combinazioni dell'acido titanico che incontransi nel regno minerale, quest'acido trovasi pure sotto le due modificazioni; perciocchè alcune si disciolgono totalmente nell'acido idroclorico, mentre altre vengono soltanto decomposte, e l'acido titanico rimane senza disciorsi.

Nelle analisi dei minerali, l'acido titanico venne talvolta confuso colla zirconia, che ha effettivamente molt'analogia con esso; però l'acido titanico ne differisce per la sua proprietà di dare, col borace e col fosfato ammonico sodico, alla fiamma esterna del cannello, un vetro giallo o senza colore che, esposto a buon fuoco di ripristinazione, acquista un colore porporino intenso, e diviene, secondo la quantità di ossido che si forma, bruno nerastro intenso o affatto nero. Quando una porzione di acido non ripristinato trovasi nel vetro, mescolata coll'ossido, la perla di vetro ha talvolta un colore azzurro di smalto, più o meno chiaro. Sebbene, dopo ciò, non sia più difficile decidere, quale di questi due corpi sia quello su cui isolatamente si opera, tuttavolta è impossibile, quando s'incontrano insieme (come, ad esempio, nel titanato zirconico nativo), separarli, in guisa di poter determinare precisamente le loro quantità rispettive. In fatto, tutti due sono ugualmente solubili nel carbonato potassico. Le dissoluzioni di zirconia vengono precipitate dal solfato potassico, mentre quelle di acido titanico non lo sono minimamente, specialmente se contengono un eccesso di acido: ma, versando il solfato potassico in una soluzione che questi due corpi contenga, si precipita un titanato di zirconio. Il solfato zirconico non precipita coll'ebollizione, mentre il solfato di acido titanico precipita quando il liquore viene sufficientemente

allungato: ma, allorchè le soluzioni sono mescolate, la ebollizione non vi fa nascere che un leggero precipitato, od anche non ne produce più nulla. Le soluzioni di zirconia non vedgono precipitate minimamente dal cianuro ferroso potassico, il quale precipita l'acido titanico in bruno: lo stesso cianuro non forma alcun precipitato nel miscuglio dei due liquori, e il sale zirconico ridiscioglie il cianuro ferroso-titanico, già precipitato, in guisa di formare con esso una soluzione bruna. Facendo bollire il liquore, svolgesi dell' acido idrocianico, e i due corpi si precipitano. L'infusione di noce di gala li precipita tutti e due. Egli è dunque a bramarsi che scuoprasi un metodo di completamente separarli.

Fu difficilissimo determinare la composizione dell' acido titanico, e si rimase lungo tempo senza conoscerla; ma Rose vi pervenne da poco. Egli trovò, che 100 parti di quest' acido contengono 60,28 di titano, e 39,72 di ossigeno. La sua capacità di saturazione è, nella maggior parte dei casi, di 19,86; vale a dire uguale alla metà della quantità di ossigeno che contiene. Pare però combinarsi, come l' acido silicico, in più proporzioni colle basi salificabili, e in tali composti, la differenza tra i sursali, i sali neutri e i solfosali, e poco considerabile a cagione della debole affinità dell' acido per le basi. Fin ora i titanati son poco conosciuti.

L'acido titanico ha la proprietà, di cui godono generalmente gli acidi deboli, di combinarsi cogli acidi forti, di servir loro di base, e produrre una classe particolare di ossisali, che si possono nominare *sali titanici*. Però, si combina con pochi acidi in sì gran proporzione come fanno gli ossidi elettro-positivi; ed è raro che formi cogli acidi dei composti corrisponendenti ai sali neutri.

L' acido titanico viene impiegato nelle manifatture di porcellana per colorirla in giallo.

Solfuro titanico. Questo composto fu scoperto da Rose, che l' ottenne facendo passare dei vapori di solfido carbonico sull' acido titanico contenuto in un tubo di porcellana riscaldato al rosso bianco. La operazione fu già descritta da noi nell' articolo del solfuro tanta-

lico: occorre un calore intenso e ben mantenuto perchè accada la solforazione. Il solfuro che ne risulta, presentasi sotto forma di grumi verdi, che acquistano, col minimo strofinamento, uno splendore metallico giallo intenso, e che, per la gran divisione delle loro molecole, si lasciano stendere sulla pelle, come la polvere di talco, formando uno strato brillante metallico. È facilissimo arrostire questo solfuro, riscaldandolo all'aria, e desso allora convertesi in acido titanico. Gli acidi non lo disciolgono che difficilmente. L'acido idroclorico ne svolge alquanto gas solfido idrico. Facendolo bollire con l'acqua regia, il solfo si ossida, e la maggior parte dell'acido titanico formatosi rimane senza disciorsi; operando a freddo sciogliesi molto acido. La potassa caustica lo decompone; formasi un surtitanato potassico, che non è minimamente disciolto, e il liquore contiene del solfuro potassico. Non è per nulla solubile nei solfoidrati alcalini, e non puossi ottenerlo nè par via umida, mediante la precipitazione col gas solfido idrico, nè per via secca, facendo fondere l'acido titanico collo solfo e colla potassa, sebbene siasi indicato quest'ultimo metodo per produrlo. La dissoluzione acquosa della massa fusa che ottiensi, in tal caso, ha una tinta verdastra, e contiene del ferro, allorchè se ne trova di mescolato coll'acido, ma gli acidi non precipitano per nulla il solfuro titanico.

Il solfuro titanico corrisponde, per la sua composizione, all'acido titanico, e contiene, secondo Rose, 57 per cento di solfo.

Fosfuro di titano. Ottiensi, secondo Chenevix, facendo fondere, a un calore fortissimo, il fosfato titanico mescolato colla polvere di carbone. Il composto ha l'aspetto metallico; è bianco, fragile, granelloso nella sua spezzatura.

Le combinazioni del titano coi corpi alogeni verranno descritte parlando dei sali di titano. Non si allega che con pochi metalli, e queste leghe non vennero ancora studiate.

FINE DEL VOLUME.

2508.91

INDICE

DELLE MATERIE CONTENUTE

IN QUESTO VOLUME.

I. Degli ossacidi e degli ossidi . . . . . Pag. 1
A. Degli ossacidi a radicale semplice 6
Degli acidi dello solfo ivi
1. Dell' acido solforico ivi
2. Dell' acido iposolforico 23
3. Dell' acido solforoso 25
4. Dell' acido iposolforoso 31
II. Degli acidi e degli ossidi del nitrogeno 33
1. Dell'acido nitrico ivi
2. Dell' acido nitroso 39
3. Del gas ossido nitrico 44
4. Del gas ossido nitroso 47
III. Degli acidi e degli ossidi del fosforo 53
1. Dell'acido fosforico ivi
2. Dell' acido fosforoso 59
3. Dell' acido ipofosforoso 62
4. Degli ossidi del fosforo 63
IV. Degli acidi e degli ossidi del cloro 64
1. Dell' acido ossiclorico 66
2. Dell' acido clorico 69
3. Dell' acido cloroso 71
4. Dell' ossido cloroso 75
V. Dell' acido bromico 76
VI. Dell' acido jodico 77
VII. Degli acidi e degli ossidi del carbonio 80
1. Dell' acido carbonico ivi
2. Dell' acido ossalico 90
3. Del gas ossido carbonico 97
Dell' ossiclorido carbonico 99
Dell' ossiclorido carbosolforoso 101
VIII. Dell' acido borico 102
IX. Dell' acido silicico 104
B. Degli ossacidi a radicale composto 108
1. Dell' acido acetico 112
2. Dell' acido tartrico 118
Dell' acido pirotartrico 121

3. Dell' acido citrico . . . . . pag. 122
Dell' acido pirocitrico 125
4. Dell' acido malico 126
Acidi empireumatici dell' acido malico 129
5. Dell' acido benzoico 131
6. Dell' acido gallico 134
7. Dell' acido mucico 138
Dell' acido piromucico. 139
8. Dell' acido formico 140
9. Dell' acido succinico 143
10. Degli acidi del cianogeno 147
Acido cianoso. . . . . *ivi*
Acido fulminico. 151
Acido cianico. 155
II. Degli idroacidi 157
A. Degli idroacidi a radicale semplice 160
1. Dell' acido idroclorico. . . . . *ivi*
Acqua regia 167
2. Dell' acido idrobromico 168
3. Dell' acido idroiodico 170
4. Dell' acido idrofluorico 173
Fluorido borico 180
Acido idrofluoborico. 182
Fluorido silicico 183
Acido idrofluosilicico. 185
Fluorido silicico e acido borico 189
Combinazioni dell' acido idrofluorico con altri acidi : . . . . . *ivi*
5. Del solfido idrico 190
Ipersolfuro d'idrogeno 197
Solfido carboidrico 198
B. Degli idracidi a radicale composto 200
1. Dell' acido idrocianico . . . . . *ivi*
2. Dell' acido idrosolfocianico . . . . . *ivi*
Del solfo cianogeno 207
Dell' acido idrotiocianico idrosolforato. 212
3. Dell' acido idroipersolfocianico. 215
Cianogeno idrosolforato 216
Dei metalli 219
Proprietà fisiche . . . . . *ivi*
Proprietà chimiche 226
Divisione dei metalli 227
Combinazioni dei metalli coll' ossigeno 228
Ripristinazione dei metalli 236
Storia della teorica della combustione 230
Combinazioni dei metalli collo solfo 241
Combinazioni dei metalli coi corpi alogeni 247
Combinazioni dei metalli col fosforo . . . . . *ivi*
Combinazioni dei metalli col carbonio 249
Combinazioni dei metalli coll' idrogeno . . . . . *ivi*
Stato dei metalli in natura, maniera di estrarli dalle loro miniere, metodo di provare la loro ricchezza 255
I. DIVISIONE.
Metali elettropositivi, i cui ossidi formano degli alcali e delle terre 258
1. Del potassio 260
Estrazione. 262
Proprietà 269
Degli ossidi di potassio 271

Sottossido di potassio . . . . . pag. 271
Potassa e idrato potassico. 272
Surossido di potassio. 281
Solfuri di potassio. 282
Fosfuro di potassio 292
Carburo di potassio ivi
Boruro di potassio 293
Siliciuro di potassio ivi
Leghe di potassio ivi
2. Del sodio 295
Stato naturale, estrazione, proprietà. ivi
Sottossido di sodio 296
Soda e idrato sodico ivi
Surossido di sodio 299
Solfuro sodico ivi
Amalgama di sodio. 300
3. Del litio ivi
Litinia (idrato litico) 301
Solfuro litico 303
4. Dell'ammonio. 304
Amalgama d'ammonio. 306
Ammoniaca 307
Potassio o sodio ed ammoniaca 308
Considerazioni teoriche sull'ammonio e sull'ammoniaca. 311
Solfuri d'ammonio. 327
5. Del bario 329
Barite e idrato baritico. ivi
Surossido di bario. 333
Solfuro di bario 334
Fosfuro di bario. 335
6. Dello stronzio ivi
Stronzio e idrato stronzianico 336
Surrossido e idrato del surossido di stronzio 337
Solfuri di stronzio ivi
7. Del calcio. 338
Calce e idrato calcico. ivi
Surossido e idrato del surossido di calce 342
Solfuri di calcio ivi
Fosfuro di calcio 343
8. Del magnesio 344
Magnesio e idrato magnesico. ivi
Solfuro di magnesio. 346
9. Dell'alluminio. 347
Estrazione e proprietà ivi
Allumina e idrato alluminico. 349
Alluminati. 353
Solfuro alluminico 354
Fosfuro d'alluminio ivi
10. Del glicio 355
Glicinia e idrato glicico. 356
Solfuro glicico 357
Fosfuro glicico. 358
11. Dell'ittrio ivi
Ittria ed idrato ittrico ivi
Solfuro ittrico 361
Fosfuro ittrico. ivi
12. Del zirconio 362

Zirconio e idrato zirconico . . . . . pag. 365
Solfuro di zirconio 369
Carburo di zirconio . . . . . *ivi*
13. Del torio . . . . . *ivi*
Torina e idrato torico 371
Solfuro torico 374
Fosforo torico . . . . . *ivi*
II. DIVISIONE.
Dei metalli elettronegativi che formano in preferenza alcuni acidi coll'ossigeno 375
1. Del selenio . . . . . *ivi*
Stato naturale, estrazione . . . . . *ivi*
Proprietà 378
Combinazioni del selenio coll'ossigeno 381
Ossido selenico 382
Acido selenioso . . . . . *ivi*
Acido selenico 387
Selenido idrico 389
Solfuro di selenio 391
Seleniuro di fosforo 393
Cloruri di selenio 394
Bromuro di selenio 395
Selenido carbonico . . . . . *ivi*
Selenibasi e selenidi . . . . . *ivi*
Seleniuri di potassio 396
Seleniuri di ammonio 398
Seleniuri di calce . . . . . *ivi*
Seleniuri alluminico, glicico, ittrico e seleniuri delle altre terre 399
Combinazioni del selenio nei corpi grassi 400
Il selenio è desso un metallo? . . . . . *ivi*
2. Dell'arsenico 401
Stato metallico, estrazione, proprietà . . . . . *ivi*
Combinazioni dell'arsenico coll'ossigeno 403
Sottossido arsenico . . . . . *ivi*
Acido arsenioso . . . . . *ivi*
Acido arsenico 406
Arseniuri d'idrogeno 408
Solfuri di arsenico 412
Fosfuro di arsenico 415
Cloruro di arsenico . . . . . *ivi*
Clorido arsenioso 416
Bromido arsenioso . . . . . *ivi*
Jodido arsenioso . . . . . *ivi*
Fluorido arsenioso 417
Seleniuro d'arsenico . . . . . *ivi*
Arseniuri metallici (arseniuri di potassio, di sodio, di alluminio e di glicio) *ivi*
Avvelenamenti coll'arsenico 419
3. Del cromo 427
Stato naturale, estrazione, proprietà . . . . . *ivi*
Combinazioni del cromo coll'ossigeno 428
Ossido cromico . . . . . *ivi*
Ossido sucromico 430
Acido cromico 431
Solfuro di cromo 436
Fosfuro di cromo 437
4. Del molibdeno 440
Stato naturale, estrazione, proprietà . . . . . *ivi*

Combinazioni dell'ossigeno col molibdeno . . . . . pag. 442
Ossido e idrato molibdoso . . . . . *ivi*
Ossido e idrato molibdico. 444
Acido molibdico 447
Ossido azzurro di molibdeno (molibdato molibdico). 449
Solfuri di molibdeno. . . . . *ivi*
5. Del tunsteno. 454
Stato naturale, estrazione, proprietà. . . . . *ivi*
Combinazioni del tunsteno coll'ossigeno 456
Ossido tunstico . . . . . *ivi*
Acido tunstico 457
Solfuri di tunsteno. 460
Cloruri di tunsteno. 462
Fluorido tunstico 463
6. Dell'antimonio 464
Stato naturale, estrazione, proprietà. . . . . *ivi*
Combinazioni dell'antimonio coll'ossigeno 467
Ossido antimonico . . . . . *ivi*
Acido antimonioso 468
Acido antimonico. 469
Solfuri d'antimonio 470
Chermes minerale. 471
Fosfuro d'antimonio. 482
Combinazioni dei metalli coll'antimonio. . . . . *ivi*
7. Del telluro 485
Stato naturale, estrazione, proprietà . . . . . *ivi*
Ossido tellurico 487
Tellurido idrico. 488
Solfido tellurico, persolfuro di telluro. 489
Telluribasi e telluridi 490
Telluri metallici 491
8 Del tantalo . . . . . *ivi*
Stato naturale, estrazione, proprietà. . . . . *ivi*
Combinazioni del tantalo coll' ossigeno 494
Ossido tantalico. . . . . *ivi*
Acido tantalico 495
Solfuro tantalico 497
Cloruro tantalico 599
Fluoruro tantalico 500
Leghe del tantalo 501
9. Del titano. . . . . *ivi*
Stato naturale, estrazione, proprietà . . . . . *ivi*
Combinazioni del titano coll'ossigeno 503
Ossido titanico . . . . . *ivi*
Acido titanico 505
Solfuro titanico. 509
Fosfuro di titano 510

FINE DELLA TAVOLA.